



Diogo André Pereira Mendes

Licenciado em Engenharia Mecânica

Impressão 3D de Materiais Supercondutores

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Prof. Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto,
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira,
Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

SETEMBRO 2019

Diogo André Pereira Mendes

Licenciado em Engenharia Mecânica

Impressão 3D de Materiais Supercondutores

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Prof. Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto,
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira,
Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

SETEMBRO 2019

IMPRESSÃO 3D DE MATERIAIS SUPERCONDUTORES

Copyright © Diogo André Pereira Mendes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Aos meus pais, que são mais que
tudo na vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a todos os colegas e professores com quem me cruzei ao longo do meu percurso académico, desde já ao corpo docente do departamento de engenharia mecânica do ISEL onde tirei a minha licenciatura e também ao corpo docente do departamento de engenharia electrotécnica da FCT, por todo o apoio e disponibilidade.

Um agradecimento especial à professora Isabel Ferreira e à professora Anabela Pronto por todo o apoio demonstrado ao longo desta dissertação, sem o qual não seria possível a realização da mesma. Um agradecimento também à professora Maria do Carmo do departamento de engenharia dos materiais pela disponibilidade que teve para comigo, sem não esquecer a mestre Andreia Lopes. Ao mestre David Sousa, por todo o apoio incansável e disponibilidade que teve para comigo, sem ele certamente não teria sido possível a realização desta dissertação.

A todo o grupo de investigação do DCM, à Ana Gaspar, à Patrícia, à Sofia, ao Jaime, ao Lima, à Catarina e ao David (uma vez mais) um agradecimento muito especial por terem integrado no grupo um mero desconhecido, e pela grande ajuda e apoio que me deram, obrigada! Sem não esquecer as doutoras, Ana Marques e Ana Baptista por toda a simpatia, apoio e amizade ao longo deste ano.

Aos meus colegas de dissertação, amizades criadas no laboratório 209 muito obrigado pelos bons momentos que passámos juntos!

Ao Nuno, que apesar de ter surgido nesta parte final do meu percurso, foi fulcral e sem ele também não teria sido possível.

Por fim, um obrigado especial aos meus pais, pelo apoio e por acreditarem em mim. Pais que dão sem nada pedirem em troca, obrigada! Ao meu irmão também, sem não esquecer o apoio que me deu e claro à Daniela, obrigada por acreditares em mim.

A todos e todos aqueles que de certa forma estiveram aqui e não os mencionei, o meu sincero obrigado!

Este trabalho teve o apoio financeiro dos seguintes projectos: H2020-ICT-2014-1, RIA, TransFlexTeg-645241; ERC-CoG-2014, CapTherPV, 647596; e UID/CTM/50025/2019.

RESUMO

Com o crescimento económico que se verifica, cresce também as emissões de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis, sendo portanto um desafio energético diminuir a sua utilização e recorrer a meios alternativos para colmatar esta dependência, reduzindo assim a dependência energética nacional, os custos associados aos mesmos e levando ao crescimento económico do país. Esta redução pode passar pela utilização de novos materiais que permitam reduzir as perdas em serviço e assim o consumo energético, e por uma forma de os produzir que seja mais rápida, barata e mais fácil.

Os materiais supercondutores de alta temperatura são materiais que devido às suas características electromagnéticas, isto é o facto de transportarem corrente sem perdas ou com perdas muito pequenas, capacidade de ancorar fluxo ou o diamagnetismo perfeito permitem o desenvolvimento de novas tecnologias, indispensáveis para uma nova era de avanços, principalmente na área da energia. Aliar este tipo de materiais à impressão 3D, cada vez mais integrada no dia-a-dia, e que permite construir inúmeras peças de variados tamanhos e formatos, dependendo do tipo de material e método de deposição da mesma podem ser a solução para um vasto leque de problemas.

O objectivo deste trabalho é explorar a possibilidade de imprimir peças em 3D e materiais SC de alta temperatura, a partir da extrusão de uma pasta constituída por pós de YBCO. Foram estudadas diferentes formulações por forma a conseguir obter a pasta otimizada para extrudir. Foi testada a impressão de uma pré-mistura de pós Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO , contendo um agente ligante, sendo depois formado o YBCO num processo de sinterização, o qual permite a remoção do agente ligante: Outro processo estudado consistiu na eliminação da etapa de sinterização pós-impressão, utilizando para tal o YBCO já formado.

Termos-chave: energia, materiais supercondutores de alta temperatura, impressão 3D, YBCO, extrusão.

ABSTRACT

With the economic growth that has taken place, the emissions of pollutant gases from the burning of fossil fuels also increase, therefore it's an energy challenge to reduce their use and to use alternative means to overcome this dependence. Reducing the national energy dependency, the costs associated with them and leading to the economic growth of the country. This reduction may involve the use of new materials to reduce losses and thus energy consumption and a way of producing that is faster, cheaper and easier.

High-temperature superconducting materials are materials which, due to their electromagnetic characteristics, have zero or very low losses of current and factors such as flux pinning and diamagnetism, enable the development of new technologies, indispensable for a new era of advancement, mainly in the area of energy. Combining this type of materials with the increasingly integrated 3D printing, which allows the construction of numerous pieces of various sizes and shapes, depending on the type of material and method of deposition can be the solution for a wide range of problems.

The main objective of this work is to explore the possibility of printing 3D parts using high-temperature superconducting materials from the extrusion of a paste consisting of YBCO powders. Different formulations will be made in order to obtain the ideal paste for extruding, using the conventional method of producing superconducting ceramic, the solid-state reaction. It was tested the 3D printing with a pre-mix of Y_2O_3 , BaCO_3 and CuO powders, and these with a binder, then YBCO was formed in a sintering process which allows the removal of the binder. Another process studied was the elimination of the sintering process after printing, using the already formed YBCO.

Keywords: energy, high-temperature superconducting materials, 3D printing, YBCO, extrusion.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Projecto de dissertação	2
1.2 Objectivos	3
1.3 Motivação.....	4
1.4 Contribuições originais.....	4
1.5 Estrutura da dissertação	4
CAPÍTULO 2 - NOÇÕES BÁSICAS E ESTADO DA ARTE	7
2.1 Introdução	7
2.2 Impressão 3D.....	7
2.2.1 Estudo preliminar da impressão 3D	7
2.2.2 O início da impressão 3D.....	7
2.2.3 Impressão 3D por extrusão.....	10
2.2.4 Futuras e actuais aplicações da impressão 3D	12
2.2.5 Impressão 3D com materiais supercondutores	12
2.3 Materiais supercondutores.....	15
2.3.1 Introdução	15
2.3.2 Materiais supercondutores de alta temperatura	16
2.3.3 Técnicas de magnetização	18
2.3.3.1 Arrefecimento em campo nulo (ACN)	18
2.3.3.2 Arrefecimento na presença de campo (APC).....	19
2.3.4 Efeito Meissner.....	20
2.3.5 Teoria BCS.....	22
2.3.6 Principais materiais supercondutores de alta temperatura.....	22
2.3.6.1 Material YBCO.....	22
2.3.6.2 Material BSCCO	24
2.3.6.3 Um novo material supercondutor, o sulfureto de hidrogénio (H ₂ S).....	26
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS SUPERCONDUTORES	29
3.1 <i>Top-Seeded Melt Growth</i> na produção de YBCO	29
3.2 Método de <i>Melt Texture Growth</i> na produção de YBCO	30
3.3 Método <i>Powder Melting Process</i> na produção de YBCO.....	30

3.4 Produção de fitas 1G (BSCCO) e 2G (YBCO)	31
CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES DE MATERIAIS SAT	33
4.1 Limitadores de corrente	33
4.2 Transformadores supercondutores.....	34
4.3 Cabos de energia.....	35
4.4 Armazenamento de energia.....	36
4.4.1 Armazenamento de energia em electromagnetos supercondutores (SMES)	36
4.4.2 Volantes inerciais com chumaceiras supercondutoras (<i>Flywheels with Superconducting Bearings</i>)	38
CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO	41
5.1 Procedimento inicial.....	41
5.1.1 Preparação da pré-mistura YBCO 123	41
5.1.2 Preparação da pré-mistura YBCO 111	41
5.2 Obtenção e sinterização das pastilhas	42
5.2.1 Cálculo da pressão aplicada	43
5.3 Impressão 3D de materiais supercondutores	43
5.3.1 Introdução	43
5.3.2 Impressora 3D PotterBot Micro 8.....	43
5.3.3 Autodesk Fusion 360 e Cura.....	46
5.4 Preparação de pastas com YBCO 123.....	48
5.4.1 Impressão 3D pasta número 1 (Amostra A)	49
5.4.2 Impressão 3D pasta número 2 (Amostra B 800, B 1100 e D)	53
5.4.3 Impressão 3D pasta número 3 (Amostra C)	55
CAPÍTULO 6 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	59
6.1 Caracterização por DRX do YBCO.....	59
6.1.1 Análise da mistura YBCO 111 através da técnica de DRX	59
6.1.2 Análise da mistura YBCO 123 através da técnica de DRX	61
6.2 Análise por microscopia electrónica de varrimento	66
6.2.1 Análise do YBCO 123	66
6.2.2 Análise das peças de YBCO impressas	68
6.3 Análise por calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria do YBCO 123	68
6.4 Caracterização eléctrica	71

6.4.1 Resistividade em função da temperatura	71
6.4.2 Curva IV e EJ	76
6.5 Análise SQUID de peças impressas.....	83
6.6 Densidade e porosidade das amostras de YBCO 123 impressas	90
6.6.1 Método de Arquimedes	90
6.7 Estudo da altura de levitação	91
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	95
BIBLIOGRAFIA.....	99
ANEXOS.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama ilustrativo dos componentes de um sistema de estereolitografia [9].	8
Figura 2.2 – Procedimento da sinterização selectiva por laser [12].	8
Figura 2.3 – Passos para o fabrico de uma peça no processo FDM [14].	9
Figura 2.4 – Esquema do processo de modelação por deposição de material fundido (FDM) [15].	9
Figura 2.5 – Classificações dos processos de produção sólida por estado [16].	10
Figura 2.6 – Configuração da tecnologia de impressão 3D (FDM) [18].	10
Figura 2.7 – Esquema da cabeça de extrusão [19].	11
Figura 2.8 – Princípio da fusão selectiva por laser (SLM): (a) princípio de funcionamento; (b) representação do processo em operação [23].	13
Figura 2.9 – Diferentes amostras da cavidade impressa. Amostra (a) acabada de ser impressa, amostra (b) amostra recozida a 770 K já com os furos efectuados e amostra (c) final polida [21].	13
Figura 2.10 – Esquema do processo de extrusão da peça incluindo a etapa de sinterização [24].	14
Figura 2.11 – Exemplos de peças impressas em 3D (técnica EFF) de YBCO 123 [24].	15
Figura 2.12 – Resistividade eléctrica vs Temperatura do mercúrio [25].	16
Figura 2.13 – Diagramas simplificados das fases magnéticas de um supercondutor do tipo II [31] [32].	17
Figura 2.14 – Método de magnetização ACN para supercondutores do tipo II. Do lado esquerdo, o material encontra-se a uma temperatura acima da temperatura crítica, não estando no estado supercondutor. Quando ocorre o arrefecimento, sem a presença de campo, se o mesmo for exposto a um campo magnético externo quando totalmente arrefecido, o material repele [32].	19
Figura 2.15 – Método de arrefecimento APC. Do lado esquerdo o material não está no estado supercondutor por se encontrar a uma temperatura acima da T_c . Aplicando-se um campo magnético externo durante o arrefecimento até arrefecer totalmente retirando-se posteriormente, o material vai gerar um campo magnético [32].	19
Figura 2.16 – Efeito de Meissner num supercondutor do tipo I [34].	20
Figura 2.17 – Num supercondutor do tipo I, a magnetização (M) aumenta com o campo magnético (H) até chegar ao campo crítico, H_c , passando a ser um condutor normal [34] [40].	20
Figura 2.18 – Gráfico das regiões de densidade de corrente (J), campo magnético (H) e temperatura (T) dentro das quais o material permanece supercondutor. Sendo delimitadas pelos valores críticos de cada variável (T_c , H_c e J_c) [34].	21
Figura 2.19 – Um supercondutor do tipo II, possui uma gama de campos críticos alargada que corresponde a um estado misto (H_{c1} - H_{c2}), abaixo de H_{c1} o material comporta-se como supercondutor do tipo I e acima de H_{c2} passa ao estado normal [34] [40].	21
Figura 2.20 – Penetração do campo magnético num supercondutor do tipo II, no estado misto [41].	22
Figura 2.21 – Células unitárias de $YBa_2Cu_3O_7$ (esquerda) e $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (direita). Célula da direita com círculos a tracejado designam as posições do oxigénio, que podem estar ou não preenchidas [47].	23
Figura 2.22 – Influência da variação do conteúdo de oxigénio na T_c do $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [46].	24
Figura 2.23 – Estrutura do $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_{8+y}$, com as camadas de CuO_2 [51].	25

Figura 2.24 – A dependência da resistividade do BSCCO em relação à temperatura. Amostras (a) e (b) em destaque [52].	26
Figura 2.25 – Dependência da resistência com a temperatura em função da pressão para o sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) com o decréscimo de temperatura [54].	27
Figura 3.1 – Esquemático da produção de blocos maciços de materiais supercondutores pelo método TSMG [57].	29
Figura 3.2 – Rampa de aquecimento utilizada no forno para a produção de YBCO 123 de cristal único [60].	30
Figura 3.3 – Arquitectura de um fio SAT 2G produzida pela técnica IBAD-MOCVD [66].	32
Figura 3.4 – Esquema ilustrativo da técnica de produção “wide-strip” para a produção de fios 2G [63].	32
Figura 4.1 – Design de um SFCL do tipo resistivo [70].	34
Figura 4.2 – Comparação entre transformadores convencionais e supercondutores, gama de 30 MVA [34] [72].	35
Figura 4.3 – Estrutura de um cabo supercondutor [75].	36
Figura 4.4 – Diagrama esquemático de um sistema SMES [80].	37
Figura 4.5 – Esquema de um volante de inércia para armazenamento de energia [83].	38
Figura 5.1 – Moinho de bolas (esquerda), almofariz (canto superior direito) e almofariz de ágata (canto inferior direito) utilizados na preparação do YBCO 111 e YBCO 123 em estudos iniciais e impressão 3D.	42
Figura 5.2 – Impressora 3D PotterBot Micro 8 [93].	44
Figura 5.3 – Os suportes a castanho e preto da seringa, os suportes verticais do êmbolo pretos (imagem da esquerda. Na imagem da direita mostra-se o suporte criado para suportar o depósito devido ao corte no êmbolo de acrílico original da impressora.	45
Figura 5.4 – Diferença entre a impressão antes de se cortarem os dentes da correia do eixo do X (imagem da esquerda) e após a mesma (imagem da direita), (Utilização de creme Nivea para teste).	46
Figura 5.5 – Em representação o logótipo da FCT criado no Fusion 360.	46
Figura 5.6 – Visualização do funcionamento do Cura 2.5 [95].	47
Figura 5.7 – Em representação o funcionamento do Simplify3D [96].	47
Figura 5.8 – Impressora 3D PotterBot Micro 8 já com a colocação dos parafusos em detrimento da manga elástica.	48
Figura 5.9 – Agulhas disponíveis para impressão 3D (agulha verde de D = 1,19 mm, agulha roxa de D = 0,89 mm e agulha rosa de D = 1,17 mm).	49
Figura 5.10 – Peça acabada de imprimir com a pasta 1.	50
Figura 5.11 – Degradação de peça impressa com a pasta 1 devido à rampa de aquecimento.	50
Figura 5.12 – Rampa de aquecimento utilizada para sinterização das peças impressas.	51
Figura 5.13 – Encurvamento verificado em peças impressas da pasta número 1.	52
Figura 5.14 – Peças impressas com a pasta número 1 já com a inclusão do surfactante.	52
Figura 5.15 – Amostras A impressas na impressora 3D PotterMicro 8 com a pasta número 1.	52

Figura 5.16 – Peça impressa com pré-mistura YBCO e um determinado agente ligante (pasta número 2).....	53
Figura 5.17 – Peça impressa da pasta número 2 (quando colocado 220 µL por cada 1 g de pré-mistura YBCO 123).	54
Figura 5.18 – Amostras B 800, B 1100 e D com a variação de <i>loading</i> e de alteração da sua composição.	55
Figura 5.19 – Estudo detalhado de <i>loading</i> para esta amostra. Na parte superior é apresentado o <i>loading</i> de algumas amostras impressas neste estudo.	56
Figura 5.20 – Amostras C impressas na impressora 3D PotterBot Micro 8 através de uma seringa de 1 ml com agulha de diâmetro 1,19 mm.	56
Figura 5.21 – Exemplos de impressões 3D efectuadas na 3D PotterBot Micro 8 recorrendo à técnica EFF para impressão de pré-mistura YBCO. Em representação o logótipo da FCT, uma estrela e uma turbina.	57
Figura 6.1 – Exemplo de um padrão de difracção da amostra de YBCO para análise na ferramenta “Match!”	59
Figura 6.2 – Espectro DRX do pó produzido em almofariz e sinterizado a 650°C, 750°C, 850°C e 950°C durante 15 h. As fases presentes e indicadas são: (triângulo invertido) Y_2O_3 , (círculo preenchido) CuO, (quadrado branco) $BaCO_3$, (quadrado cinzento) $BaCuO_2$ e (círculo não preenchido) YBCO 123 [101].	60
Figura 6.3 – Espectro DRX do pó sinterizado a 950°C, produzido uma amostra em almofariz e outra num moinho de bolas com recurso a etanol. As fases presentes e indicadas são: (triângulo invertido) Y_2O_3 , (círculo preenchido) CuO, (quadrado preenchido) $BaCuO_2$ e (círculo não preenchido) YBCO 123 [101].	61
Figura 6.4 – Espectro DRX do pó da mistura de reagentes que formam YBCO 123 por reacção no estado sólido antes da sinterização. As fases presentes e indicadas são: (triângulo) $Ba_2Cu_{2,9}O_6$, (círculo preenchido) CuO, (triângulo preenchido lateral) Cu_2Y e (triângulo invertido) Y_2O_3	62
Figura 6.5 – Espectro DRX do pó YBCO 123 moído uma vez após o processo de sinterização. Fase presente é o YBCO 123.	63
Figura 6.6 – Fases presentes nas amostras A, B e C sinterizadas a 950°C durante 15 h. As fases presentes e indicadas: (círculo não preenchido) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, (pentágono) $Cu_{16}O_{14}$, (círculo preenchido) CuO, (hexágono) $Y_5O_4F_7$ e (losango) $BaCu_3O_4$	64
Figura 6.7 – Espectro DRX com os planos cristalográficos das amostras impressas e sinterizadas a 950°C durante 15 h, variando-se apenas a constituição das mesmas [24].	65
Figura 6.8 – Imagem SEM com o respectivo EDS de uma zona de uma amostra de YBCO 123 sinterizado a 950°C durante 15 h. Ampliação 1600X.	66
Figura 6.9 – Imagem SEM da mesma amostra referida na figura 6.8. Ampliação 400X.	67
Figura 6.10 – Imagem SEM com o respectivo EDS de uma pequena amostra da mistura de reagentes que formam o YBCO 123 sem sofrer sinterização, para o óxido de cobre e carbonato de bário. Ampliação 3500X.	67

Figura 6.11 – Imagem SEM com o respectivo EDS de uma pequena amostra impressa (Amostra A sem surfactante) de YBCO 123 sinterizado a 950°C durante 15 h. Ampliação 10 000X.....	68
Figura 6.12 – Vista de corte de um analisador termogravimétrico (TGA) [111].....	69
Figura 6.13 – DSC e TGA do YBCO 1:2:3 para uma rampa de 5 K/min.	70
Figura 6.14 – DSC e TGA do YBCO 1:2:3 para uma rampa de 15 K/min.	71
Figura 6.15 – Efeito de Hall, com V_H a ser a tensão de Hall e d a espessura da peça [116].	72
Figura 6.16 – Equipamento de Efeito de Hall utilizado.	72
Figura 6.17 – Colocação da amostra de YBCO para análise de efeito de Hall.	73
Figura 6.18 – Montagem experimental para a medição da tensão em função da temperatura e corrente. Peça colocada numa zona específica do suporte de esferovite para colocação do azoto líquido.....	74
Figura 6.19 – Gráfico da resistividade vs temperatura para a amostra A sinterizada a 950°C durante 15 h, variando-se a corrente aplicada entre os terminais que distam 4,16 cm.....	75
Figura 6.20 – Gráfico da resistividade vs temperatura para a amostra D sinterizada a 950°C durante 15 h, variando-se a corrente aplicada entre os terminais que distam 3,8 cm.....	76
Figura 6.21 – Montagem experimental para a determinação das curvas IV de cada peça impressa estudada.	77
Figura 6.22 – Colocação dos elétrodos superficialmente na amostra A impressa para o estudo da caracterização eléctrica. Separação entre eléctrodos interiores para medição da tensão é de 2 cm e a de eléctrodos exteriores para medição da corrente é de 4,2 cm (tamanho 3,5 X 5,0 X 42 mm).	78
Figura 6.23 – Curvas IV das amostras estudadas (com e sem soldadura).	79
Figura 6.24 - Curva IV das amostra A e D na zona de supercondutividade (escala reduzida).	80
Figura 6.25 – Curvas EJ das amostras com melhores resultados (amostra A: 3,5 X 5,0 X 42 e amostra D: 3,4 X 6,6 X 38) e uma referente à literatura, de tamanho 1,2 X 3,0 X 12 mm [124].	82
Figura 6.26 – Equipamento de SQUID, utilizado para a determinação da magnetização das amostras.	83
Figura 6.27 – Magnetizações aquando do arrefecimento na presença de campo (M_{APC}) e de arrefecimento em campo nulo (M_{ACN}) em função da temperatura num campo aplicado de 100 Oe nas amostras realizadas com a pasta número 1 (Amostra A), pasta número 2 (Amostra B 1100) e pasta número 3 (Amostra C), sinterizadas a 950°C durante 15 h.	84
Figura 6.28 – Magnetizações aquando do arrefecimento na presença de campo (M_{APC}) e de arrefecimento em campo nulo (M_{ACN}) em função da temperatura para um campo aplicado de 100 Oe nas amostras produzidas com pasta número 1 (Amostra A), pasta número 2 (Amostra B 1100), pasta número 3 (Amostra C) comparando com uma amostra da referência [24].	85
Figura 6.29 – Histerese magnética, estudada quando $T = 4,2$ K, nas amostras A, B 1100 e C sinterizadas durante 15 h a 950°C comparativamente com a melhor amostra de artigo de referência [24].	86
Figura 6.30 – Curvas APC e ACN de peças impressas em comparação com nanopartículas de YBCO 123 quando aplicado um campo magnético de 100 Oe [130].	87
Figura 6.31 – Colocação da amostra no magnetómetro de acordo como demonstrado na imagem esquerda da figura [133].	88

Figura 6.32 – Exemplo do fenómeno Meissner-Ochsenfeld verificado para uma amostra C, utilizando um magneto de neodímio com as dimensões de $D = 6 \text{ mm}$ e $h = 1,7 \text{ mm}$ 92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Informações como a temperatura crítica, T_c , densidades de fluxo crítica inferior e superior, B_{c1} e B_{c2} a 4,2 K de supercondutores do tipo II [29] [35].	17
Tabela 2.2 – Temperaturas críticas dos supercondutores de alta temperatura (SAT) e últimas descobertas [29] [36] [37].	18
Tabela 5.1 – Resumos do <i>loading</i> de cada pasta estudada na impressão 3D de materiais supercondutores.	56
Tabela 5.2 – Redução percentual verificada para cada uma das pastas produzidas ao longo desta dissertação.	57
Tabela 6.1 – Valores de I_c das amostras estudadas.	80
Tabela 6.2 – Valores de J_c das amostras estudadas.	81
Tabela 6.3 – Cálculo de J_c através do método de Bean.	89
Tabela 6.4 – Valores de J_c para pellets sujeitas a valores diferentes de prensagem [134].	89
Tabela 6.5 – Densidade aparente, absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) obtidas a partir do método de Arquimedes para as diferentes amostras.	90
Tabela 6.6 – Altura de levitação para cada uma das amostras estudadas ao longo desta dissertação. Valor médio de cada réplica, tendo sido imersas 1 min cada em azoto líquido.	92

LISTA DE ACRÓNIMOS E UNIDADES

ΔT – Variação de temperatura (K ou °C)
 Φ – *Loading* (g/ml)
 ρ_a – Densidade aparente das peças impressas (g/cm³)
 ω_r – Velocidade angular (rad/s)
1G – Materiais supercondutores de 1ª geração
2G – Materiais supercondutores de 2ª geração
3D – Objecto tridimensional
A – Amostra de impressão 3D segundo pasta número 1
AA – Absorção da água
ACN – Arrefecimento em campo nulo
AMB – Chumaceiras magnéticas activas
APC – Arrefecimento na presença de campo
B – Amostra de impressão 3D segundo pasta número 2
B 800 – Amostra de impressão 3D segundo pasta número 2 (alterada)
B 1100 – Amostra de impressão 3D segundo pasta número 2 (alterada)
B – Densidade de fluxo magnético (T)
 B_c – Densidade de fluxo magnético crítico (T)
 B_{c1} – Densidade de fluxo magnético crítico inferior (T)
 B_{c2} – Densidade de fluxo magnético crítico superior (T)
BCS – Bardeen Cooper Schrieffer
BET – Brunauer-Emmett-Teller
BLCO – Óxido de bário, lantânio e cobre
BSCCO – Óxido de bismuto, estrôncio, cálcio e cobre
C – Amostra de impressão 3D segundo pasta número 3
CAD – Desenho assistido por computador
CAM – Manufactura assistida por computador
CNC – Comando numérico computadorizado
CVD – *Chemical vapor deposition*
D – Amostra de impressão 3D segundo pasta número 2 (alterada)
DC – *Direct current* (Corrente contínua)
DRX – Difracção de raios-X
DSC – Calorimetria diferencial de varrimento
E – Campo eléctrico (V/m)
EDS – *Energy dispersive system*
EFF – *Extrusion freeforming*
F – Força (kgf)
FEM – Método de elementos finitos
FCL – *Fault current limiter* (Limitador de Corrente)

FDM – *Fused deposition modeling*
 GCODE – Linguagem de programação na impressão 3D
 H – Campo magnético (A/m ou Oe)
 H_{c1} – Campo magnético crítico inferior (A/m)
 H_{c2} – Campo magnético crítico superior (A/m)
 HTS – High-temperature superconductor
 I – Corrente eléctrica (A)
 IV – Tensão em função da corrente
 J – Densidade de corrente (A/m²)
 J_c – Densidade de corrente crítica (A/m²)
 J_m – Momento de inércia de uma massa em torno de um eixo de rotação (kg.m²)
 LOM – *Laminated object manufacturing*
 LTS – Low-temperature superconductors
 M – Magnetização (A/m, emu ou emu/g)
 M_{ACN} – Magnetização em campo nulo (A/m, emu ou emu/g)
 M_{APC} – Magnetização na presença de campo PA (A/m, emu ou emu/g)
 MEV – Microscopia Electrónica de Varrimento
 P – Pressão (Pa)
 PA – Porosidade aparente
 PIT – *Powder-in-tube*
 PMB – Chumaceiras magnéticas passivas
 PPLP – Polipropileno
 PMP – *Powder melting process*
 RABiTS - *Rolling-assisted biaxially-textured substrate*
 SAT – Supercondutores de alta temperatura
 SC - Supercondutor
 SEM – *Scanning electron microscope*
 SFCL – *Superconductor fault current limiter* (Limitador de corrente supercondutor)
 SI – Sistema Internacional
 SLA – Estereolitografia
 SLS – Sinterização selectiva por laser
 SLM – Fusão selectiva por laser
 SMB – Chumaceiras supercondutoras
 SMES – *Superconducting magnetic energy storage*
 SQUID – *Superconducting quantum interference device*
 STL – Ficheiro CAD
 T – Temperatura (K ou °C)
 T_{amb} – Temperatura ambiente
 T_c – Temperatura crítica ou de transição para o estado supercondutor (K)
 TGA – Análise de termogravimetria

TSIG – *Top-seeded infiltration and growth*

TSMG – *Top-seeded melt growth*

UV – Ultravioleta

V – Tensão (V)

W_{mag} – Energia armazenada no campo magnético de uma bobina supercondutora (J)

W_{rot} – Energia armazenada numa massa em rotação (J)

X – Eixo de impressão 3D

Y – Eixo de impressão 3D

YBCO – Óxido de bário, cobre e ítrio

Z – Eixo de impressão 3D

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, com custo cada vez mais elevado nomeadamente o carvão e o gás natural, continuam a ser os combustíveis mais utilizados na geração de energia eléctrica a nível mundial, levando a que esta se torne sucessivamente mais dispendiosa para os consumidores e com efeitos nefastos para o meio ambiente. Nas sociedades modernas, a disponibilidade da energia eléctrica é já um recurso necessário para a sobrevivência das mesmas, influenciando o desenvolvimento económico e sectores como o ambiente, transportes e a sociedade em geral.

A dependência energética dos países europeus, como Portugal em relação a países com recursos petrolíferos, torna dispendiosa a aquisição de tais produtos desde o custo da sua aquisição ao transporte dos mesmos. É necessário então uma consciencialização para o consumo racional de energia, sendo necessário intervir logo a partir na redução no consumo energético, através da introdução de medidas de eficiência energética.

Os materiais supercondutores, como o próprio nome indica, materiais cuja resistividade eléctrica ao transporte de corrente é muito baixa, no entanto é necessária uma temperatura muito baixa para que as propriedades de supercondutividade nos materiais se manifestem. No caso do BSCCO a temperatura crítica (T_c) é de aproximadamente 107 K ou no caso do YBCO 93 K, muito acima do ponto de ebulição do azoto líquido (77K) [1]. Os avanços tecnológicos e a descoberta de novos materiais, permitiram que se atingissem temperaturas mais elevadas e por isso hoje em dia já existem equipamentos que fazem uso desta tecnologia, como por exemplo, os aparelhos de ressonância magnética, uma técnica de imagem usada na radiologia para formar imagens da anatomia e dos processos fisiológicos que ocorrem no interior do corpo humano, sendo usados materiais supercondutores de baixa temperatura (Low-temperature superconductors, LTS) como o nióbio e titânio, conduzindo correntes sem resistividade a temperaturas de - 270°C usando como refrigerante o hélio líquido [2].

Um caso de particular interesse são os limitadores de corrente supercondutores. Os limitadores de corrente são importantes em casos de falhas em linhas que podem acontecer devido, por exemplo, ao embate de aves, descargas atmosféricas ou quedas de postes, originando uma diminuição da impedância da rede. As soluções existentes são relés de protecção, que detectam um aumento da corrente e dão ordem para os disjuntores abrirem, fechando-se quando a falha tiver sido resolvida. No entanto, em casos de falha sérios poderão originar arcos nos dispositivos de protecção destruindo os equipamentos eléctricos, sendo aí que os limitadores de corrente supercondutores poderão ser a solução para estes problemas, quando existem falhas que originem correntes elevadas de curto-circuito [3].

Apesar de entender-se o funcionamento e a utilização prática dos materiais supercondutores, ainda existem problemas técnicos associados a um elevado custo. Factores como o tipo de materiais

utilizados, a sua produção e o facto de necessitarem de temperaturas criogénicas, não tornam fácil e barato a sua utilização. Neste aspecto a impressão 3D pode dar um contributo na diminuição dos custos de produção a par da realização de objectos com o formato pretendido numa só etapa.

1.1 Projecto de dissertação

A impressão 3D é uma tecnologia em desenvolvimento, com diferentes opções de produção de objectos. A impressão 3D permite imprimir praticamente qualquer tipo de objecto, independentemente das dimensões da mesma, sendo mais versátil que a produção de peças por vazamento em molde, por exemplo.

É denominada por “produção aditiva”, pelo facto das peças serem produzidas com deposição de camadas sobrepostas umas às outras. Ao invés da “produção subtractiva” que produz peças a partir de um bloco que é cortado até atingir o aspecto final pretendido levando a maior desperdício de material e tempo, logo com custos de produção mais elevados. A impressão aditiva é mais versátil, permitindo que peças grandes possam ser produzidas em apenas uma única etapa, reduzindo custos e poupando o meio ambiente e os recursos naturais através da redução de peças e etapas desnecessárias no processo de fabrico e diminuir a utilização de meios para o transporte de peças para posteriores montagens em outras fábricas. Desenhos em vez de produtos, podem ser enviados para qualquer canto do planeta e serem impressos no local pretendido, desde que exista uma impressora 3D. A produção e distribuição passará a ser desglobalizada, significando que a produção estará mais próxima do consumidor [4].

Utilizar a impressão 3D, um método simples e barato de produção de peças, pode ser uma solução simples de fabricar materiais supercondutores. No entanto hoje em dia os processos mais comuns são utilizados na produção de cabos ou fitas supercondutoras em que um supercondutor muito utilizado é o NbTi, supercondutor do tipo II com uma T_c de 10 K [5]. Para fabricação de cabos supercondutores existem diversas técnicas como a dupla extrusão a quente, extrusão simples a quente ou a extrusão hidrostática a quente [6].

No caso de produção de fitas supercondutoras, métodos como PIT (*Powder in Tube*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e *Sputtering* são os métodos mais usuais de produção destas fitas [7].

No fabrico de supercondutores *bulk*, o desenvolvido neste trabalho, é pretendido que este tipo seja resistente em termos mecânicos e flexível. A produção pode-se dividir em métodos de síntese laboratorial como a reacção no estado sólido, através da mistura dos reagentes que formam o YBCO 123 ou o método de co-precipitação utilizando nitratos de ítrio, bário e cobre que permite um controlo mais apertado da fase estequiométrica pretendida e para produções industriais, a precipitação contínua, método de aerossol através de um reactor, *melt-textured growth*, síntese directa de

microcompósitos de metais/óxidos ou síntese a temperatura baixa são exemplos do existente para produção em larga escala de materiais *bulk* supercondutores [8].

Existem diversas aplicações que fazem uso de materiais supercondutores, como os aparelhos de ressonância magnética, magnetos aceleradores ou no transporte e distribuição de energia, no entanto estas aplicações possuem materiais SBT, apenas funcionam a temperaturas muito baixas, menor que a temperatura de ebulição do azoto líquido. O ideal será a utilização de materiais que não necessitem de temperaturas tão baixas, devido ao custo a que isto implica. A solução passa pela utilização de supercondutores de alta temperatura (HTS, ou SAT em português), cujo funcionamento é acima do ponto de ebulição do azoto líquido (77 K). A sua descoberta deu-se em 1987, por Maw-Kuen Wu e Paul Ching-Wu Chu e desde então houve uma contínua investigação levando ao aparecimento de diferentes aplicações destes materiais. As aplicações da supercondutividade podem ser separadas em duas classes, na primeira os cabos eléctricos, geradores, transformadores e motores onde o papel dos materiais supercondutores será substituir os condutores de cobre ou alumínio e na segunda será a utilização destes para o armazenamento de energia em electromagnetos supercondutores (SMES) ou para a construção de limitadores de corrente (FCL).

1.2 Objectivos

Esta dissertação tem por objectivo desenvolver um método de produção de materiais supercondutores mais fácil e barato comparativamente aos métodos convencionais sem comprometer as propriedades supercondutoras. O material em estudo é o YBCO, sendo o mais estudado na literatura, permite ter um termo de comparação das propriedades obtidas em materiais produzidos por outras técnicas. A viabilidade de produção de uma peça numa determinada geometria por impressão 3D foi avaliada realizando um estudo de impressão de várias pastas e a respectiva influência nas suas propriedades.

Os objectivos a atingir com o desenvolvimento desta dissertação são:

- Estudar dois métodos distintos de preparação da mistura, moinho de bolas e almofariz, e verificar a sua influência na temperatura a que ocorre a formação do YBCO;
- Testar diversas constituições de pastas utilizadas na impressão das peças, optimizando a relação entre a quantidade de pós e a quantidade e tipo de ligante;
- Caracterização dos pós e das peças produzidas:
 - Análise morfológica de pó sinterizado e não sinterizado, assim como uma peça impressa de YBCO utilizando a técnica de MEV (SEM);
 - Análise composicional através da técnica de DRX para verificar a obtenção da liga de YBCO 123 e possíveis contaminantes nas peças impressas;
 - Determinação da porosidade através de medidas da densidade aparente de diferentes peças 3D;
 - Propriedades magnéticas por análise SQUID de modo a obter a temperatura de transição crítica e a magnetização;

- Propriedades eléctricas: resistividade em função da temperatura obtida através da técnica de 4 pontos;
- Estudo da influência da composição das pastas na altura de levitação;

1.3 Motivação

A principal motivação desta dissertação foi a possibilidade de obter materiais supercondutores por impressão 3D e o facto de ser um tópico pouco estudado. Obter ligas de YBCO através da mistura de pós dos materiais constituintes, Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO , formando pastas que são depois utilizadas na impressão de um objecto com desenho pré-definido é bastante aliciante, considerando a simplicidade de todo o processo. Certamente sendo algo pouco explorado em termos de investigação oferece alguns desafios que têm de ser suplantados, assim colocar em prática este conceito teve grande impacto na aprendizagem necessária a realizar, desde o trabalhar pela primeira vez com uma impressora 3D, implicando resolver problemas associadas ao seu funcionamento e optimização da mesma. A preparação dos pós e respectivas misturas, a formulação das pastas e caracterização de materiais constituíram um grande desafio sendo uma área de formação completamente diferente da obtida previamente representando uma aquisição vasta de competências a nível de engenharia de materiais. A produção e caracterização de amostras supercondutoras que poderão ter um grande impacto, quer em termos científicos quer na sociedade, devido às suas potencialidades potenciaram a escolha deste tema.

1.4 Contribuições originais

As contribuições originais presentes neste trabalho consistem: Produção de YBCO 111, que à temperatura de $950^{\circ}C$ apresenta fases do material supercondutor e consequentemente as propriedades do mesmo; Produção de diferentes formulações de pastas que possuam as configurações desejáveis e boas propriedades supercondutoras; O estudo da influência do tipo de procedimento de reacção no estado sólido utilizado, nomeadamente a utilização de almofariz de ágata ou moinho de bolas; Impressão 3D de materiais supercondutores através do YBCO já sinterizado, evitando fases de tratamento térmico.

1.5 Estrutura da dissertação

Esta dissertação organiza-se em 8 capítulos, nomeadamente:

- Capítulo 1: Introdução

Neste capítulo é introduzido o trabalho, em concreto as motivações que levaram ao mesmo, objectivos e a sua organização.

- Capítulo 2: Noções Básicas e Estado da Arte

Apresentação da impressão 3D, os tipos existentes e a sua história, a supercondutividade, os diferentes materiais supercondutores e a distinção entre os mesmos.

- Capítulo 3: Técnicas de produção de materiais supercondutores

No capítulo 3 é apresentada as diferentes técnicas existentes de produção de materiais supercondutores, YBCO e BSCCO e também de fitas supercondutoras.

- Capítulo 4: Aplicações de materiais SAT

No capítulo 4 são apresentadas as possíveis aplicações deste tipo de materiais, presentes e futuras e os avanços científicos neste campo.

- Capítulo 5: Materiais e métodos utilizados neste trabalho

Apresentação da impressora 3D utilizada para a impressão das amostras estudadas e as formulações das diferentes pastas estudadas ao longo desta dissertação.

- Capítulo 6: Apresentação e discussão de resultados

Apresentação e discussão de resultados provenientes da análise por DRX, SEM e EDS, SQUID, densidade aparente e porosidade, caracterização eléctrica, resistividade em função da temperatura com a aplicação de corrente e altura de levitação para cada uma das amostras produzidas.

- Capítulo 7: Conclusões e perspectivas futuras

Por fim é feita uma análise final sobre o que foi realizado ao longo desta dissertação e o que ficou por fazer. Em termos de perspectivas futuras será apresentada possíveis melhorias e estudos a realizar em trabalhos futuros na área.

- Bibliografia.

CAPÍTULO 2 - NOÇÕES BÁSICAS E ESTADO DA ARTE

2.1 Introdução

No actual capítulo aborda-se a importância da tecnologia 3D na concepção de novos produtos, assim como a evolução que tem vindo a acontecer, as principais vantagens e as suas finalidades e interligar com o papel que poderá vir a ter no futuro para produção de novos componentes utilizando materiais supercondutores. Para tal será realizado um enquadramento desta tecnologia e a possibilidade de combinar a impressão 3D e os materiais supercondutores, será apresentada posteriormente no procedimento experimental e discussão de resultados.

2.2 Impressão 3D

As indústrias utilizam máquinas CNC desde há muito tempo para produzir os seus produtos, onde os objectos são construídos a partir do corte sucessivo de material de um bloco. A prototipagem rápida, por contraste, utiliza camadas para produção de modelos mais complexos, permitindo criar protótipos com uma maior rapidez, facilitando assim o estudo do protótipo até à produção final do produto [9].

2.2.1 Estudo preliminar da impressão 3D

O primeiro estudo para criar objectos 3D surgiu com fotopolímeros nos anos 60 do século passado no *Battelle Memorial Institute*, Ohio. O objectivo desta experiência laboratorial foi obter resina polimerizada ao intersectar dois feixes de laser com diferentes comprimentos de onda. Wyn Swainson registou a patente em 1971 para um procedimento similar de feixe duplo denominado fabricação fotoquímica.

No final dos anos 70, *Dynell Electronics Corporation* criou a fotografia sólida. Esta tecnologia é baseada num modelo de computador, conectadas de forma a criar um objecto [9].

2.2.2 O início da impressão 3D

Hideo Kodama, do *Nagoya Municipal Industrial Research Institute* no Japão foi o primeiro a desenvolver uma técnica de prototipagem rápida utilizando um único feixe laser.

Em 1980 e 1981, Hideo publicou um artigo sobre os seus procedimentos experimentais de forma a desenvolver métodos de fabrico tridimensional automático, utilizando raios UV e uma resina fotossensível para fabricar um modelo sólido [10], tendo descrito técnicas da solidificação de pequenas camadas do fotopolímero, aspectos essenciais para o que viria a chamar-se de estereolitografia (SLA) [9].

Em 1984 Charles Hull inventou a estereolitografia, tendo-a registado em 1986. Na patente descreveu o processo onde polímeros líquidos solidificaram sobre a presença de luz UV, formando secções a

partir de um modelo 3D criado. Através de dados digitais e de um laser controlado por computador, cria camadas, de baixo para cima, conforme ilustrado na figura 2.1. Ao criar a empresa, Hull passou a produzir e a vender máquinas de estereolitografia, com a primeira impressora SLA produzida por esta empresa e comercializada em 1988.

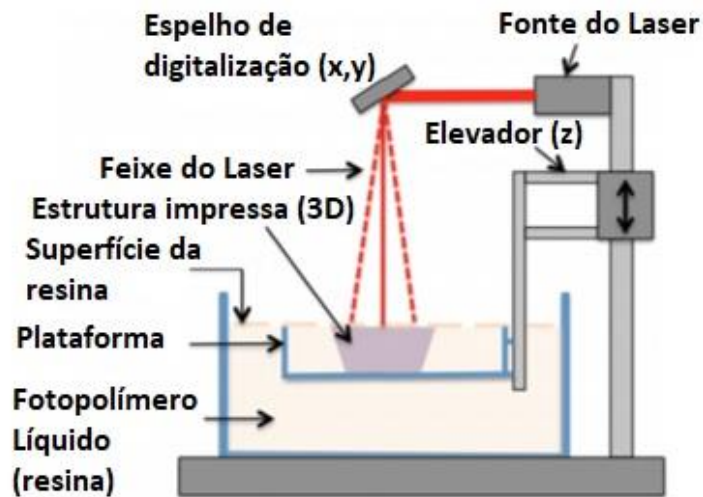


Figura 2.1 – Diagrama ilustrativo dos componentes de um sistema de estereolitografia [9].

Carl Deckard, da Universidade do Texas, desenvolveu um protótipo do processo de sinterização selectiva por laser (SLS) e submeteu a sua patente em 1990. Através de um feixe energético sinteriza selectivamente pós para produzir um determinado objecto, sendo controlado com recurso a um computador que guia o instrumento, sinterizando um conjunto de pós camada a camada até ao aspecto final pretendido [11] [9]. Na figura 2.2 pode-se observar como funciona este procedimento.

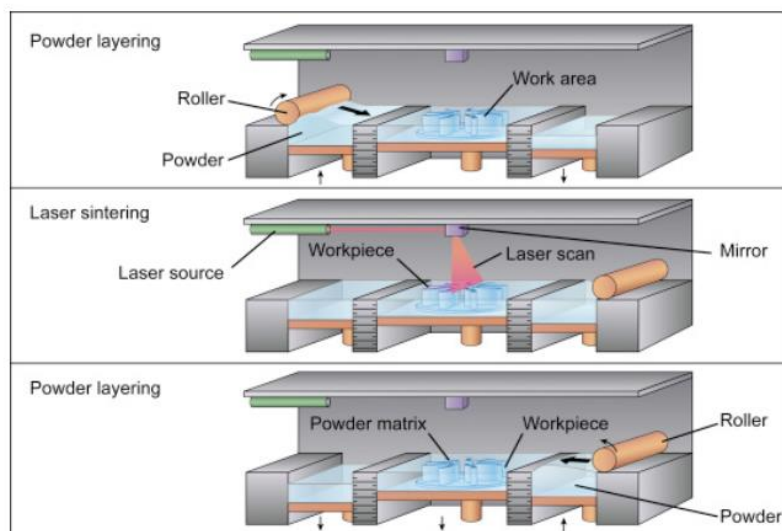


Figura 2.2 – Procedimento da sinterização selectiva por laser [12].

O mais recente tipo de impressão foi criada em 1989 pela empresa *Stratasys* de S.Scott e de Lisa Crump, uma nova forma de prototipagem rápida chamada de modelação por deposição de material

fundido (FDM). Neste método um instrumento tem colocado uma cabeça móvel com uma abertura por onde sai o material que solidifica a uma temperatura pré-definida. A base move-se livremente num padrão definido via computador, criado num *software* de modelação (CAD) ou outro, a concepção assistida por computador (CAM), cria o objecto tridimensional, descrito na figura 2.3 os passos necessários até chegar ao objecto impresso e na figura 2.4 um esquema do funcionamento deste processo. [13] [9].



Figura 2.3 – Passos para o fabrico de uma peça no processo FDM [14].

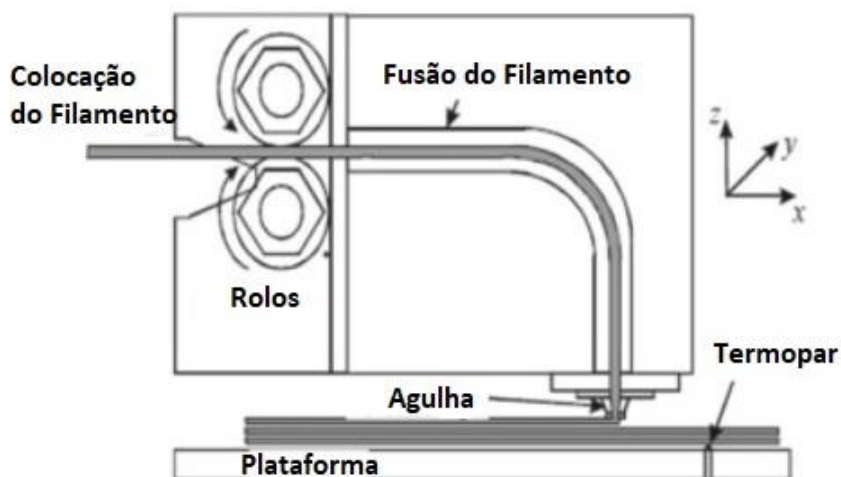


Figura 2.4 – Esquema do processo de modelação por deposição de material fundido (FDM) [15].

Na figura 2.5 resume-se em forma de diagrama as classificações dos processos de impressão em formato livre.

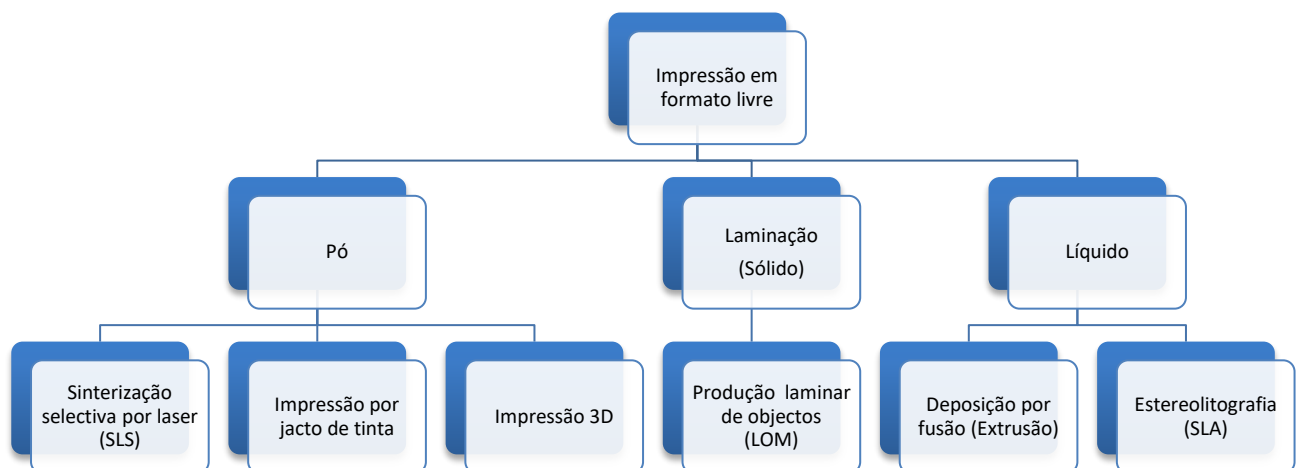


Figura 2.5 – Classificações dos processos de produção sólida por estado [16].

2.2.3 Impressão 3D por extrusão

A técnica de extrusão em formato livre (EFF) e a deposição através da fusão de cerâmicos (FDC) é a extrusão de sólidos em formato livre baseados no FDM de *Stratasys* para o fabrico de protótipos em cerâmica. Esta técnica por extrusão produz peças a partir de uma mistura de óxidos, colocando-se uma pasta num módulo e na extremidade desta uma cabeça para extrusão sob pressão. Na técnica FDC, as peças são fabricadas a partir de um filamento, também constituído por óxidos cerâmicos onde ocorre uma extrusão contínua de material [17].

O processo FDM é a deposição de material em camadas. O material é fundido e distribuído sobre a plataforma de impressão seguindo um desenho pré-definido. Após o fabrico da primeira camada, a cabeça de extrusão sobe a distância correspondente à altura da camada que foi depositada anteriormente, repetindo este procedimento até à sua conclusão, como se pode observar na figura 2.6 [18].

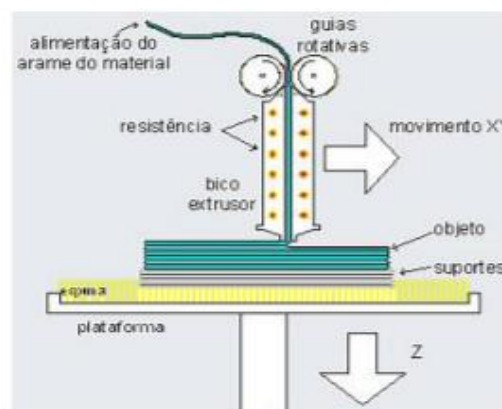


Figura 2.6 – Configuração da tecnologia de impressão 3D (FDM) [18].

A cabeça de extrusão é a responsável pela transformação do material sólido num moldável. O material passa por uma das extremidades deste componente, através do calor gerado numa resistência eléctrica faz com que funda, sendo extrudido na outra extremidade pelo *nozzle* (um subcomponente da cabeça de extrusão). Na figura 2.7 está representado um esquema do funcionamento desta componente [19].

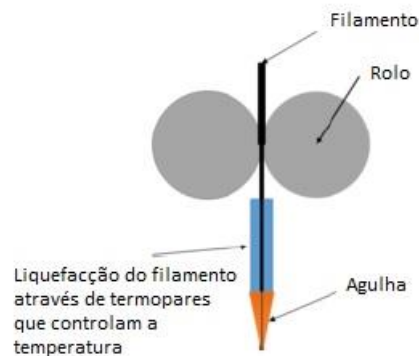


Figura 2.7 – Esquema da cabeça de extrusão [19].

De forma sincronizada de acordo com o programa colocado no sistema, a cabeça de extrusão e/ou a plataforma de impressão deslocam-se num referencial cartesiano (X,Y,Z), através de sistemas mecânicos, criando-se assim um objecto camada a camada. Este método de funcionamento é idêntico ao praticado na técnica EFF, com a variante que pode não ser utilizada temperatura para fundir o material, o qual já se encontra com uma determinada viscosidade adequada que permita uma extrusão contínua [19].

As grandes vantagens da técnica por extrusão em formato livre é o facto de possuir a capacidade de extrudir materiais com maior viscosidade a temperaturas mais elevadas de extrusão, comparativamente com a FDC ou FDM. É possível também com esta técnica imprimir multicamadas, criando uma peça de maior complexidade em comparação com as técnicas atrás mencionadas [17].

Para a criação de uma peça cerâmica funcional, recorrendo à técnica EFF, são necessários pelo menos cinco passos. O processo EFF propriamente dito, mas também dois processos pré-EFF e pós-EFF, o primeiro é desenvolver o material que irá alimentar a impressora, de forma a criar uma peça “crua” (*green body*) do cerâmico final usando um sistema FDM. São sujeitos posteriormente à remoção do agente ligante e sinterizados de forma a formar um componente cerâmico estruturalmente denso. Pode ser incluído um outro passo como limpeza, dependendo do nível de acabamento pretendido [17].

O agente ligante é uma mistura de polímero, cera e plastificante, servindo de “veículo” para a forma final do cerâmico. A cera é importante por diminuir a velocidade a que ocorre o derretimento do polímero ligante a temperaturas já consideradas elevadas (superiores a 100°C), ao mesmo tempo permite que o corpo “crú” da peça formada solidifique rapidamente, mantendo a precisão dimensional. É necessário um plastificante líquido por também diminuir a velocidade de fusão, a alta volatilidade em comparação

com a cera. O polímero permite uma remoção dos componentes do agente ligante, mais progressiva e controlada [17].

2.2.4 Futuras e actuais aplicações da impressão 3D

Na indústria aeroespacial a impressão 3D é usada essencialmente na impressão de protótipos, impressão de peças e na impressão de ferramentas. Numa abordagem mais futurística, a impressão 3D poderá permitir o desenvolvimento e impressão de asas e motores de avião.

A impressão 3D já começa a ter utilização por parte da indústria alimentar, permitindo assim a impressão de produtos alimentícios de *designs* mais complexos, combinando também ingredientes. Existem já alguns exemplos como *pizza*, esparguete, bolachas ou até chocolates. Pode ter um papel importante em futuras viagens aeroespaciais onde os astronautas poderão recorrer a esta técnica para impressão de alimentos [20].

Na indústria automóvel, a impressão 3D tem como principal uso actualmente a prototipagem rápida de peças, o desenvolvimento de ferramentas personalizadas e peças funcionais em menores quantidades. No futuro poderá ser usada na produção de peças automóveis sobresselentes. [20]

2.2.5 Impressão 3D com materiais supercondutores

A impressão 3D com recurso a materiais supercondutores encontra-se ainda numa fase muito precoce de investigação recorrendo principalmente à impressão de peças pela técnica de extrusão ou através da sinterização selectiva por laser. No entanto continuam a existir preocupações com a qualidade das peças impressas, nomeadamente as propriedades mecânicas, as quais são críticas para um funcionamento adequado quando sujeitas a um esforço mecânico elevado.

Foram criadas cavidades supercondutoras para o estudo do aprisionamento e armazenamento de radiação por microondas com sucesso e são essenciais para diversas aplicações, utilizando para tal a técnica de fusão selectiva por laser (SLM), uma chamada de sub-categoria da SLS [21].

A técnica de SLM é utilizada para a produção de objectos densos com propriedades mecânicas comparáveis à dos materiais *bulk*. Neste processo, os pós são completamente derretidos por um feixe laser camada-a-camada (ver figura 2.8) e a elevada densidade que se obtém dos objectos impressos evita o processo de pós-sinterização que ocorre no processo de SLS de pós metálicos. No entanto uma desvantagem em comparação com o processo SLS é a dificuldade de controlo, isto devido à elevada energia do laser que funde as partículas, que pode originar problemas de tensões residuais nos materiais e deformações [22].

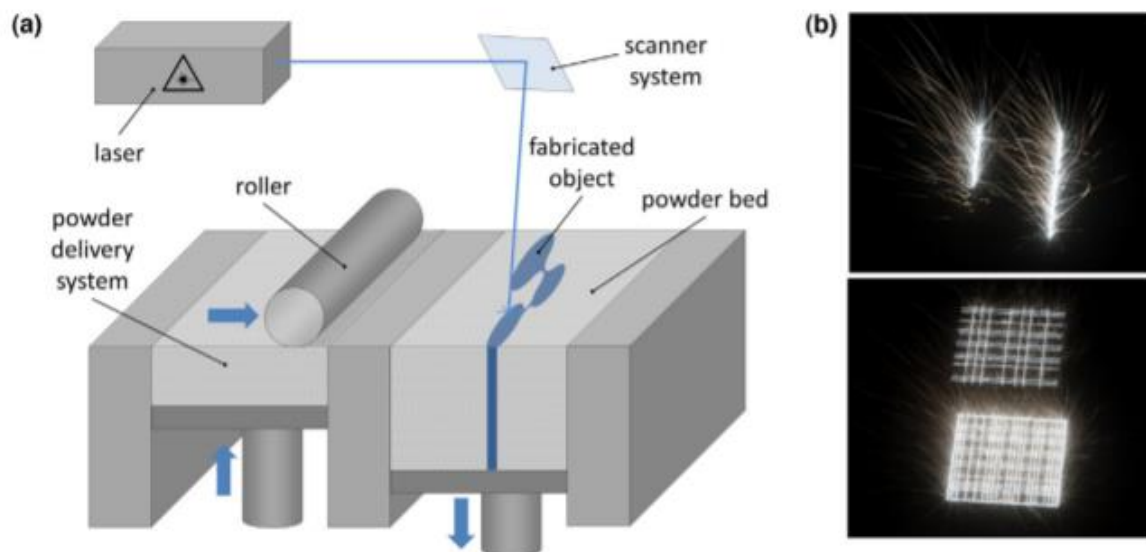


Figura 2.8 – Princípio da fusão selectiva por laser (SLM): (a) princípio de funcionamento; (b) representação do processo em operação [23].

Foram produzidas várias amostras como as que se mostram na figura 2.9 seguindo esta técnica. A diferença de cor deve-se aos processos de recozimento e de polimento para a obtenção de uma peça com Al-12Si, uma liga supercondutora quando arrefecido abaixo da temperatura crítica do alumínio (1,2 K) [21].

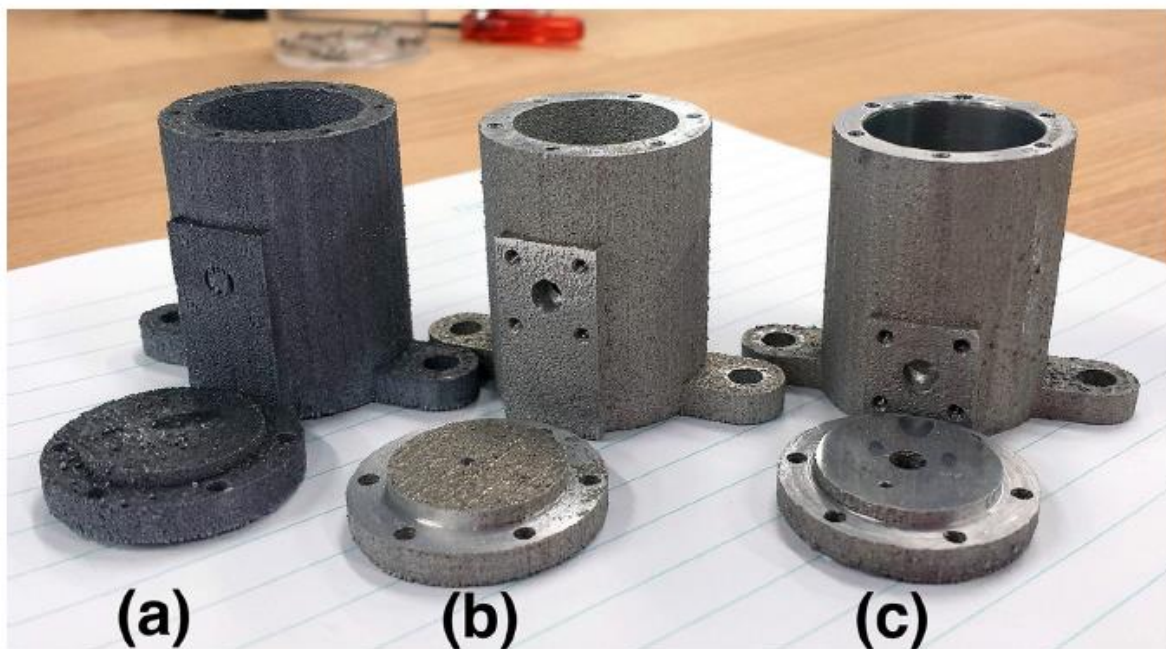


Figura 2.9 – Diferentes amostras da cavidade impressa. Amostra (a) acabada de ser impressa, amostra (b) amostra recozida a 770 K já com os furos efectuados e amostra (c) final polida [21].

Outra técnica que tem tido destaque nos últimos anos é a impressão 3D de peças a partir da técnica EFF. Uma pasta contendo o material supercondutor e um agente ligante torna possível imprimir uma peça conforme o formato pretendido, a chamada peça crua (*green body*) que pode ser sinterizada

posteriormente. Foram impressas peças com diferentes formatos, usando uma pasta contendo uma pré-mistura YBCO 123 e como agente ligante: PVA com água, PEG 400 e um dispersante, o Solsperse 20 000 numa determinada proporção [24].

Na figura 2.10 mostra-se as etapas para a impressão de uma peça de material supercondutor crua, usando um modelo criado em CAD, convertido depois para um ficheiro .gcode e posteriormente inserindo na impressora. A peça é então criada através da técnica de extrusão em formato livre, usando uma seringa contendo a pasta pressionando o êmbolo de forma controlada. A peça criada, camada a camada, é por fim colocada no forno para ser sinterizada. Na etapa de sinterização o agente ligante e dispersante degradam-se, restando apenas a peça de YBCO 123 consolidada e com o formato pretendido.

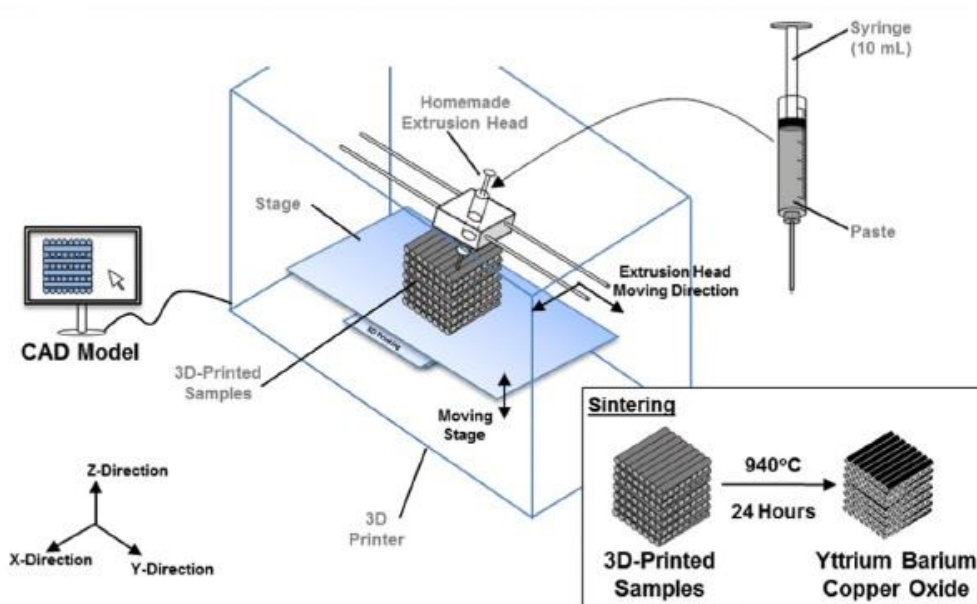


Figura 2.10 – Esquema do processo de extrusão da peça incluindo a etapa de sinterização [24].

Destacam-se os diferentes estilos e formatos de peças criadas, apresentadas na figura 2.11, mostram a possibilidade de produzir peças com geometrias complexas que as técnicas convencionais não permitem e que ao mesmo tempo possuem boas propriedades supercondutoras. Abrindo portas para uma produção mais fácil e barata de peças para aplicação em diversos equipamentos que necessitam de materiais supercondutores.



Figura 2.11 – Exemplos de peças impressas em 3D (técnica EFF) de YBCO 123 [24].

2.3 Materiais supercondutores

2.3.1 Introdução

O tema da supercondutividade é um tema que tem tido grandes avanços nas últimas décadas. É estudada a sua aplicação em grandes geradores eléctricos assim como equipamentos de grande potência, transformadores, limitadores de corrente e linhas de transporte de energia.

O primeiro material descoberto com propriedades supercondutoras foi o mercúrio. O responsável foi o cientista H. Kammerlingh Onnes em 1911 enquanto investigava a resistividade eléctrica dos materiais a temperaturas criogénicas, utilizando hélio liquefeito [25].

A resistividade eléctrica de grande parte dos metais puros decresce rapidamente com a descida da temperatura. Onnes descobriu que a resistividade na gama de temperaturas do hélio liquefeito, entre 4,2 e 1 K era apenas residual, devido às impurezas existentes no metal. No caso do mercúrio, com o decréscimo da temperatura, a resistividade decrescia abruptamente, correspondendo a uma temperatura de transição para supercondutor, estas transições eram também comuns para metais como o chumbo, com $T_c = 7,2$ K e o estanho com $T_c = 3,7$ K [25].

A figura 2.12 mostra a variação da resistividade com a temperatura onde se observa o decréscimo da resistividade a partir dos 4,25 K.

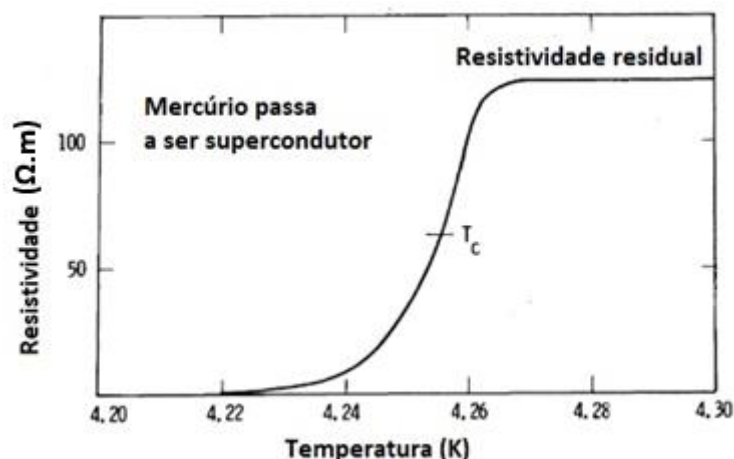


Figura 2.12 – Resistividade eléctrica vs Temperatura do mercúrio [25].

O estado de supercondutividade é determinado pela temperatura ou pelo campo magnético aplicado, e se o campo magnético externo for suficientemente fraco não penetram o material, que permanece à superfície, esta expulsão de campo é chamado de efeito Meissner. Os materiais do tipo I permanecem no estado supercondutor apenas na presença de um campo magnético fraco, um valor acima e o campo entra no material, deixando o material de se comportar como supercondutor. Já os supercondutores do tipo II permanecem no estado supercondutor sob a presença de campos magnéticos intensos, explicado pela existência de um estado misto onde ambos os estados, supercondutor e não supercondutor existem [26].

Os supercondutores de tipo I podem ser metais puros e ligas binárias e exibem duas propriedades, resistividade eléctrica muito baixa e diamagnetismo perfeito, quando arrefecidos abaixo de uma determinada temperatura crítica, T_c . Acima de T_c é um metal normal, mas com propriedades condutoras não ideais. A segunda propriedade mencionada, diamagnetismo, também chamado de efeito Meissner, significa que a susceptibilidade magnética é um valor $\chi = -1$, portanto um campo de indução magnético (ou, densidade de fluxo magnético) não poderá existir no interior do material [27] [28]. Estes supercondutores pertencem ao grupo dos supercondutores de baixa temperatura (SBT) enquanto os supercondutores de alta temperatura (SAT) pertencem aos de tipo II [28].

2.3.2 Materiais supercondutores de alta temperatura

Os supercondutores de alta temperatura, tipo II e habitualmente, compostos de cobre e oxigénio (cupratos) ao pertencerem a este grupo podem ser arrefecidos utilizando azoto líquido. Quando sob a acção de um campo magnético H , se for inferior a H_{c1} (ou campo de indução magnética críticos, $B < B_{c1}$) apresenta diamagnetismo perfeito e comporta-se como um supercondutor do tipo I. Entre H_{c1} e H_{c2} (B_{c1} e B_{c2}) apresentam um estado misto com a penetração de fluxo magnético sem a destruição da supercondutividade. Para valores superiores a H_{c2} (B_{c2}), o supercondutor é penetrado desde a periferia até ao interior sob a forma de vórtices, paralelamente ao campo aplicado, o material perde o estado SC

(ver figura 2.13) [28] [29]. A densidade de vórtices aumenta com o aumento do campo aplicado até $B \neq H$ quando chega ao campo crítico superior, H_{c2} [30].

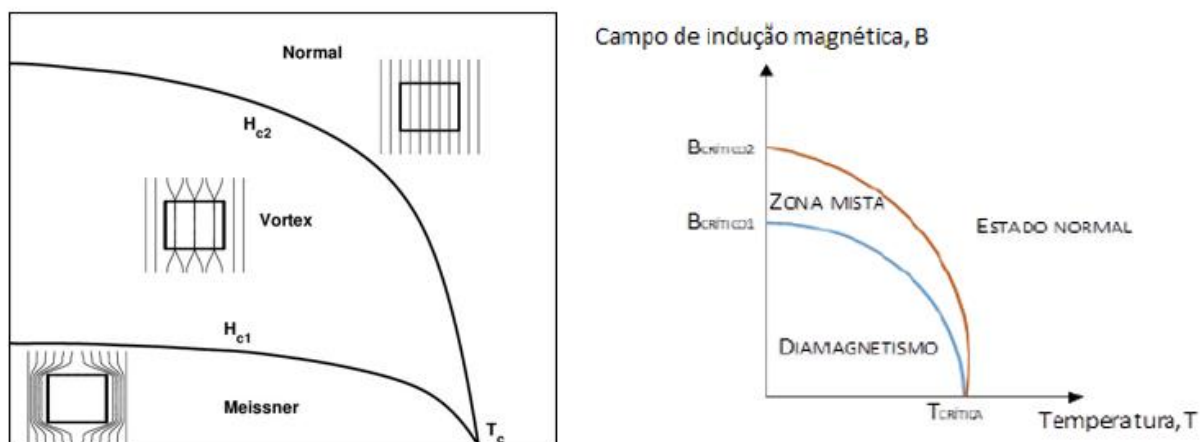


Figura 2.13 – Diagramas simplificados das fases magnéticas de um supercondutor do tipo II [31] [32].

Em Março de 1987 foi descoberto um sólido supercondutor 13°C acima da temperatura de transição do estado gasoso para líquido do azoto. O elemento-chave desta descoberta é a temperatura de operação, facilitando o arrefecimento destes materiais visto que até então era utilizado hélio líquido, mais dispendioso de obter. No entanto, o azoto é o constituinte de cerca 80% da nossa atmosfera, a sua condensação não só é barata devido à temperatura de condensação ser mais elevada que a do hélio como existe em grande quantidade e é muito mais fácil de transportar [33].

A maioria dos supercondutores do tipo I são elementos, no entanto existem excepções como os elementos metálicos Nióbio (Nb), Tecnécio (Tc) e Vanádio (V) que são supercondutores do tipo II. Na tabela 2.1 estão resumidos alguns supercondutores do tipo II com as temperaturas críticas, T_c , densidades de fluxo crítica inferior, B_{c1} e superior, B_{c2} [29] [34].

Tabela 2.1 – Informações como a temperatura crítica, T_c , densidades de fluxo crítica inferior e superior, B_{c1} e B_{c2} a 4,2 K de supercondutores do tipo II [29] [35].

Material	T_c (K)	B_{c1} (T)	B_{c2} (T)
Nb	9,15	0,04 – 0,11	0,3 – 0,55
$\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x}$	7,35 – 8,4	0,0122	3
$\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}$	9,8	-	12,0
NbN (fios)	16,1	-	13,2
Nb_3Sn	18,05	0,0170	22,1
Y-123	92 (máxima)	0,085 – 0,5	29 – 122
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	122 (máxima)	-	20,2 – 107
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	122 (máxima)	-	0,85 – 75
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$	135 (máxima)	-	100 – 190

Em 1986, Georg Bednorz e Alexander Müller observaram temperaturas críticas entre 30-35 K no composto cerâmico $(\text{Ba}_{0,15}\text{La}_{1,85})\text{CuO}_4$, ou BLCO, 10 graus acima do que tinha sido registado com o Nb_3Ge [29]. Posteriormente foi duplicado este valor por um professor de física da Universidade de Houston, Paul Chu, que tinha como objectivo aumentar a temperatura de transição deste material. Sabia-se que alguns materiais aumentavam o seu T_c sobre pressão, conseguindo aumentar a temperatura de transição do BLCO para 40 K. Mais tarde só com a incorporação do ítrio conseguiu-se atingir uma T_c de 90 K, acima dos 77 K do ponto de ebulição do azoto líquido (ver tabela 2.2) [33].

Tabela 2.2 – Temperaturas críticas dos supercondutores de alta temperatura (SAT) e últimas descobertas [29] [36] [37].

Material	Autor	Acrónimo	T_c (K)
$\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$	Bednorz & Müller, 1986	BLCO	30-35
$\text{Y}_{1,2}\text{Ba}_{0,8}\text{CuO}_{4-\delta}$	Wu, et al., 1987	YBCO	93
$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$	Maeda, Tanaka, Fukutomi, 1988	BSCCO	105
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	Ihara, et al., 1988	TBCCO	128
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1+x}$	Schilling, et al., 1993	HBCCO, Hg-1223	133
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	Schilling, et al., 1993	HBCCO, Hg-1212	133
$\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	Dai, et al., 1995	HTBCCO	138
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	Chu, et al., 1993	HBCCO, Hg-1223 com P = 15 GPa	153
H_3S	Drozdov et al., 2015	H_3S com P = 90 GPa	203
LaH_{10}	Eremets et al., 2019	LaH_{10} com P = 170 GPa	250

2.3.3 Técnicas de magnetização

Existem dois métodos de arrefecimento, o arrefecimento em campo nulo (ZFC, ACN em português) e o arrefecimento na presença de campo (FC, APC em português) e são válidos para ambos os supercondutores do tipo I e II.

2.3.3.1 Arrefecimento em campo nulo (ACN)

Neste método ocorre o arrefecimento do material sem que o mesmo seja exposto a um campo magnético externo, ver figura 2.14. Tornando-se diamagnético, onde o supercondutor tenta preservar o estado o qual não possui qualquer magnetização.

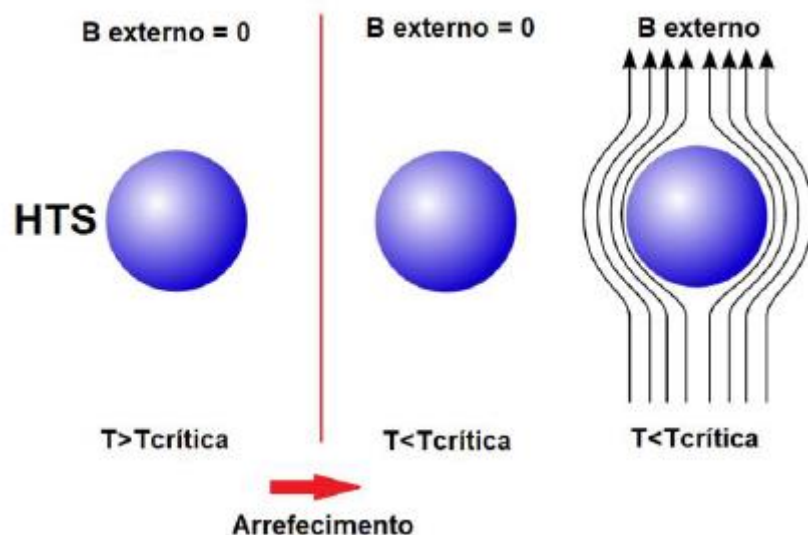


Figura 2.14 – Método de magnetização ACN para supercondutores do tipo II. Do lado esquerdo, o material encontra-se a uma temperatura acima da temperatura crítica, não estando no estado supercondutor. Quando ocorre o arrefecimento, sem a presença de campo, se o mesmo for exposto a um campo magnético externo quando totalmente arrefecido, o material repele [32].

2.3.3.2 Arrefecimento na presença de campo (APC)

No método APC, o arrefecimento ocorre com exposição a um campo magnético externo, ver figura 2.15. Durante o arrefecimento o material é sujeito a um campo magnético, até atingir a temperatura crítica, retirando-se de seguida o campo magnético externo. O supercondutor cria então correntes eléctricas no seu interior, de forma a criar um campo magnético igual ao que esteve sujeito, idêntico ao de um magneto permanente [32].

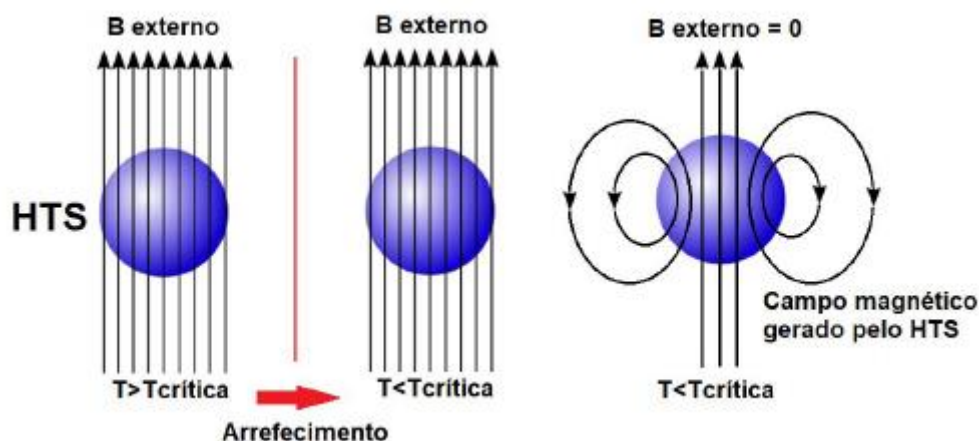


Figura 2.15 – Método de arrefecimento APC. Do lado esquerdo o material não está no estado supercondutor por se encontrar a uma temperatura acima da T_c . Aplicando-se um campo magnético externo durante o arrefecimento até arrefecer totalmente retirando-se posteriormente, o material vai gerar um campo magnético [32].

2.3.4 Efeito Meissner

O efeito de Meissner foi descoberto em 1933 pelos físicos alemães Walther Meissner e Robert Ochsenfeld e caracteriza-se pela expulsão do campo magnético do interior do supercondutor. O efeito Meissner deixa-se de verificar quando o campo magnético aplicado é demasiado forte, nos supercondutores do tipo I quando arrefecidos a temperaturas inferiores à T_c e aplicado um campo magnético (valor baixo) são impedidos de entrar no seu interior e isto deve-se ao fluxo de corrente eléctrica no seu interior, circulando sem impedimentos quando a resistência eléctrica é nula (ver figura 2.16) [38] [39].

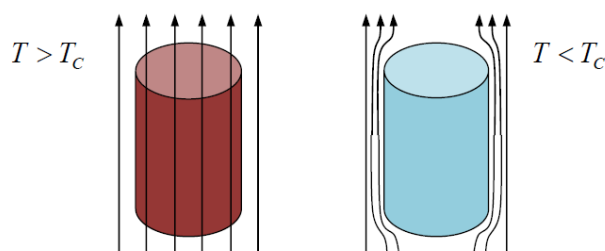


Figura 2.16 – Efeito de Meissner num supercondutor do tipo I [34].

Um supercondutor do tipo I permanece neste estado enquanto permanecer numa temperatura abaixo de T_c , estando sujeito a um campo magnético que não exceda um valor crítico H_c (ver figura 2.17). A indução magnética no interior do material supercondutor é nula e esta propriedade é conhecida por diamagnetismo perfeito [38] [29] [39]:

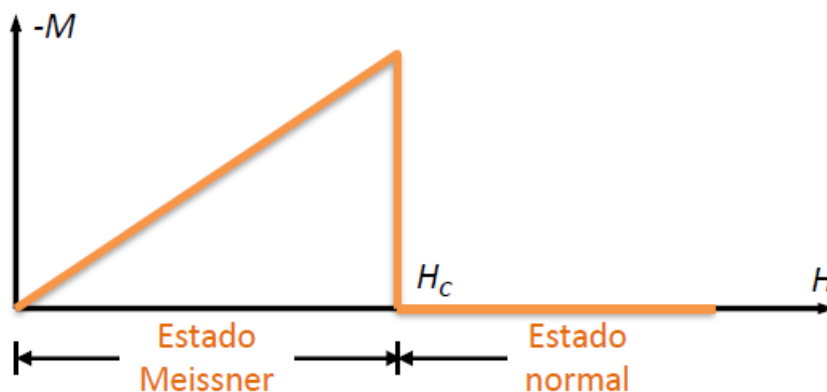


Figura 2.17 – Num supercondutor do tipo I, a magnetização (M) aumenta com o campo magnético (H) até chegar ao campo crítico, H_c , passando a ser um condutor normal [34] [40].

O diamagnetismo perfeito está associado aos supercondutores do tipo I e encontra-se limitado em termos de temperatura, campo magnético aplicado e densidade de corrente (ver figura 2.18). O material apenas permanece supercondutor dentro da área colorida do gráfico.

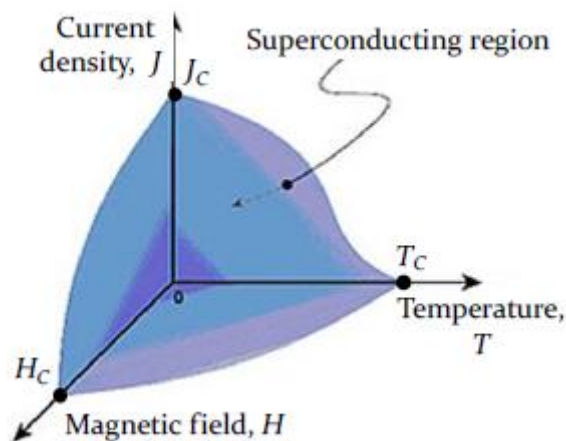


Figura 2.18 – Gráfico das regiões de densidade de corrente (J), campo magnético (H) e temperatura (T) dentro das quais o material permanece supercondutor. Sendo delimitadas pelos valores críticos de cada variável (T_c , H_c e J_c) [34].

Os materiais supercondutores do tipo II apresentam um comportamento magnético distinto. Ao aumentar o valor do campo magnético aplicado ($H > H_{C1}$), o material passa para um estado misto onde ocorre um aumento da penetração do fluxo magnético em que a resistividade é nula desde que o valor da corrente não seja elevado, com o aumentar do campo magnético aplicado se ultrapassar H_{C2} a supercondutividade cessa (ver figura 2.19) [38].

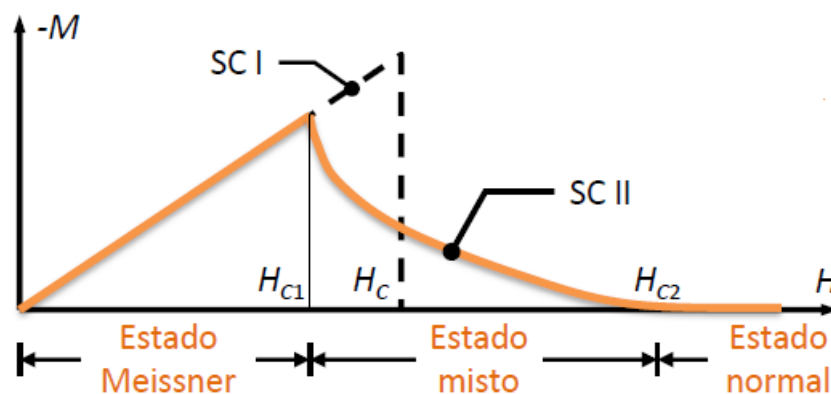


Figura 2.19 – Um supercondutor do tipo II, possui uma gama de campos críticos alargada que corresponde a um estado misto ($H_{C1} - H_{C2}$), abaixo de H_{C1} o material comporta-se como supercondutor do tipo I e acima de H_{C2} passa ao estado normal [34] [40].

Neste tipo de supercondutores, para campos magnéticos entre H_{C1} e H_{C2} , o material encontra-se num estado misto, o que significa que a penetração de um campo magnético externo é apenas parcial e portanto o efeito Meissner é também apenas parcial (figura 2.20).

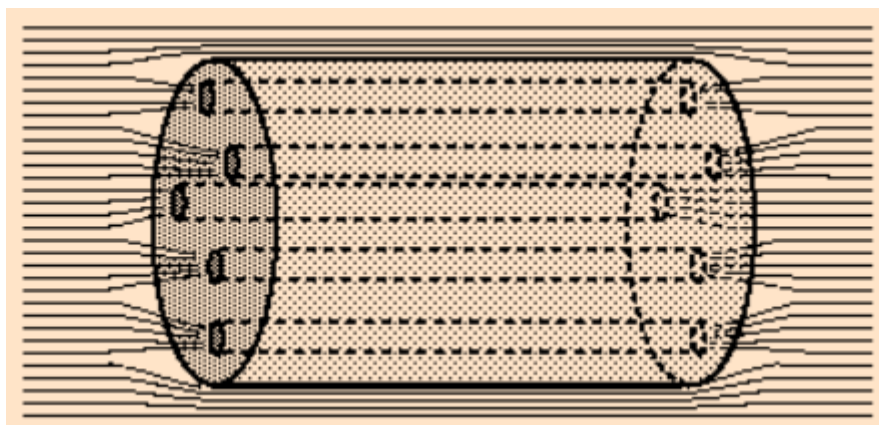


Figura 2.20 – Penetração do campo magnético num supercondutor do tipo II, no estado misto [41].

2.3.5 Teoria BCS

A teoria BCS, nomeada pelos autores que a compuseram Bardeen, Cooper e Schrieffer, explica o fenómeno da supercondutividade que ocorre quando as forças electrão-electrão se sobrepõem às forças de Coulomb [42] [43].

Os pares electrão-electrão, ou pares de Cooper, são pares que se formam quando cada electrão ao passar pelos iões carregados positivamente existentes na estrutura atómica, causa uma distorção devido à força de Coulomb que existe entre o electrão e o núcleo dos iões. Esta distorção cria uma zona de potencial positivo, propícia à atracção de outro electrão que possua momento e *spin* oposto, como esta atracção se sobrepõem às forças de Coulomb, ligam-se e movem-se livremente na estrutura sem colidir com átomos ou outros electrões, exibindo propriedades supercondutoras [44] [45].

2.3.6 Principais materiais supercondutores de alta temperatura

2.3.6.1 Material YBCO

O material composto por ítrio, bário e cobre é um material cerâmico de fórmula química $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, o utilizado nesta dissertação. A estrutura cristalina é anisotrópica, sendo o primeiro a se descobrir com temperatura de transição superior ao ponto de ebulição do azoto líquido (77 K). O YBCO tem uma estrutura cristalina baseada na sobreposição de três unidades de perovskite, conforme representado na figura 2.21. A estrutura pode ser tetragonal ou ortorrômbica (supercondutora), dependendo da quantidade de oxigénio. A célula central possui um átomo de ítrio compreendido entre os planos de CuO_2 . Na periferia destes planos existem camadas de BaO_2 e no topo e na base estão ligações Cu-O com conteúdo variável de oxigénio [46].

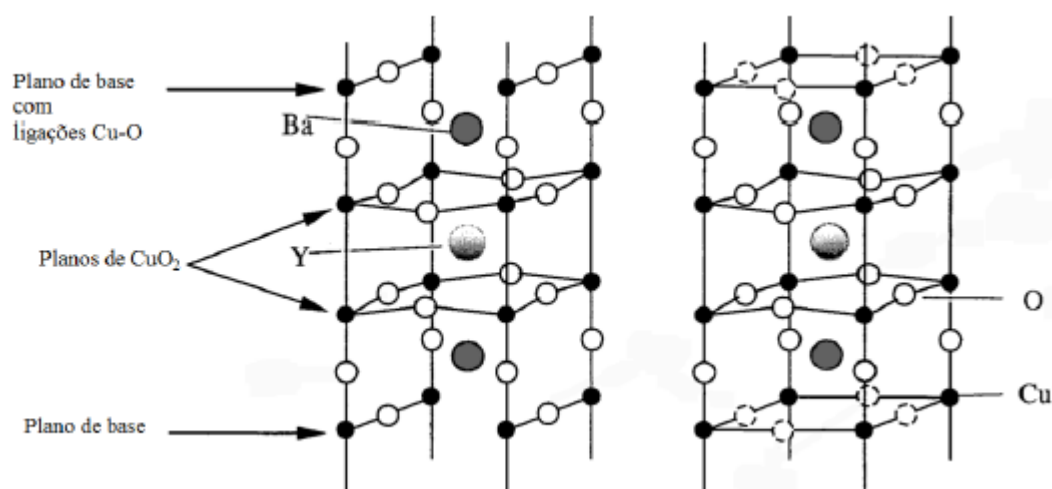


Figura 2.21 – Células unitárias de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (esquerda) e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (direita). Célula da direita com círculos a tracejado designam as posições do oxigênio, que podem estar ou não preenchidas [47].

Os dois planos de CuO_2 são separados por um átomo de ítrio, estando a uma distância de 3,2 Å. Os planos acima e abaixo dos átomos de ítrio possuem dois átomos de oxigênio por cada um de cobre. O bário tem planos na vizinhança com um átomo de cobre por oxigênio. São estes planos, num rácio de 1:1 com uma deficiência em oxigênio em relação à estrutura da perovskite teórica, que atribuem propriedades supercondutoras ao material devido à corrente fluir mais facilmente através destes planos [48].

Nas camadas adjacentes às de condução estão presentes átomos de bário, ítrio e pares de cobre e oxigênio. Embora não seja através destas que a corrente flui, desempenham um papel importante na supercondutividade, formando um “reservatório de carga” de modo a que os electrões tenham capacidade de emparelhar [48] [49].

A variação do oxigênio no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é importante para as propriedades do supercondutor. A redução do conteúdo de oxigênio abaixo dos 7 átomos por célula unitária (i.e., para x superior a 0) tem influência no valor de T_c (figura 2.22). O melhor valor de T_c é de cerca de 92K, obtido com $x = 0,08$, no entanto caso se verifique uma diminuição maior do conteúdo de oxigênio, T_c decresce muito e para $x > 0,56$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deixa de ser um supercondutor [46].

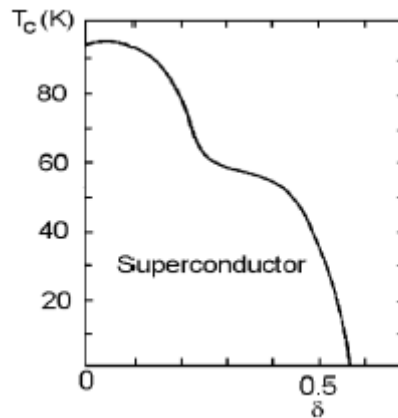


Figura 2.22 – Influência da variação do conteúdo de oxigênio na T_c do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [46].

Nos SC do tipo II, em vez de existir uma queda abrupta da supercondutividade ao atingir-se uma densidade de fluxo magnética crítica inferior, B_{c1} , o fluxo magnético começa a penetrar a superfície do YBCO. A penetração completa do campo externo apenas ocorre ao atingir-se uma densidade de fluxo magnético crítico superior, B_{c2} , e pode ser elevada dependendo da temperatura. Para campos magnéticos inferiores a B_{c1} , o YBCO encontra-se no estado de Meissner, no qual é expulso totalmente o campo magnético no seu interior. No intervalo entre os campos magnéticos, existe uma fase mista onde o fluxo magnético penetra em parte no interior do material. Acima do B_{c2} o material deixa de ser supercondutor [46] [49], como já foi referido anteriormente.

2.3.6.2 Material BSCCO

Este supercondutor possui um comportamento de supercondutor perto dos 120 K, muito acima dos 92 K do YBCO. Tem a fórmula química $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ onde x varia entre 0,4 e 0,9. A estrutura possui planos de oxigénio e cobre como nos materiais supercondutores La_2CuO_4 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [50], no entanto as cadeias de oxigénio e cobre presentes no YBCO não ocorrem em $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$. A estrutura é feita de planos duplos de cobre e oxigénio alternados com planos duplos de bismuto e oxigénio (figura 2.23). Estudos demonstraram que a exclusão de fluxo começa nos 116 K e é muito forte nos 95 K e medições eléctricas num único cristal de BSCCO demonstraram uma queda de resistividade nos 116 K [51].

O valor de T_c no sistema Bi-Sr-Cu-O onde não é incluído Ca é muito baixo, cerca de 8 K. De forma a obter-se um valor de T_c superior, é necessário coexistirem Sr e Ca na estrutura do óxido de Bi [52].

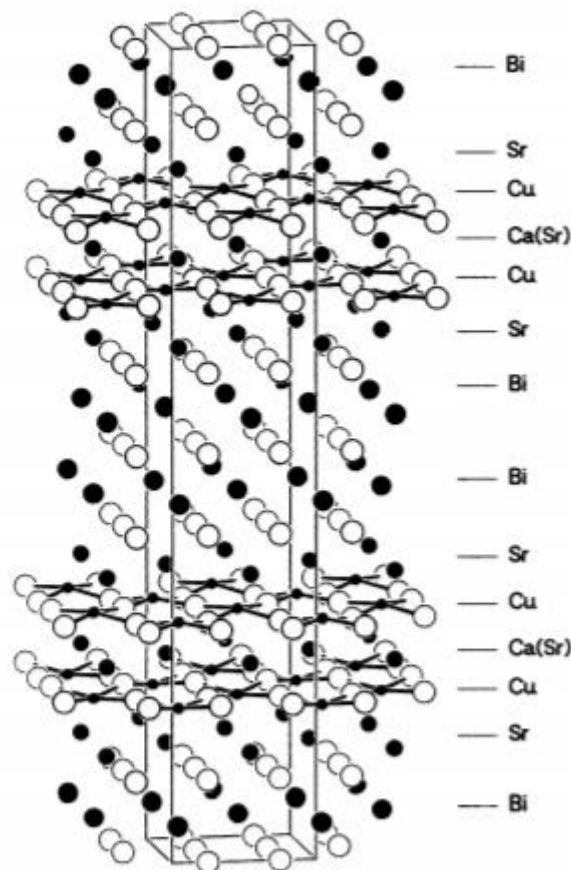


Figura 2.23 – Estrutura do $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$, com as camadas de CuO_2 [51].

Os cristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ apresentam um comportamento de exclusão de fluxo forte sem a necessidade de um período prolongado de recozimento em atmosfera com oxigênio, sendo que existem duas possibilidades: ou os cristais se formam inicialmente com a quantidade necessária de oxigênio ou o oxigênio é absorvido rapidamente aquando do seu arrefecimento ao ar [51].

Na figura 2.24 é representada dependência da resistividade em relação à temperatura dos óxidos de $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ preparados de acordo com Maeda et al., 1988. A amostra (a) foi sinterizada a uma temperatura relativamente baixa, a 800°C durante oito horas enquanto que a amostra (b) foi sinterizada a uma temperatura de 882°C durante 20 minutos e de seguida foi realizado um recozimento a 872°C durante nove horas [52].

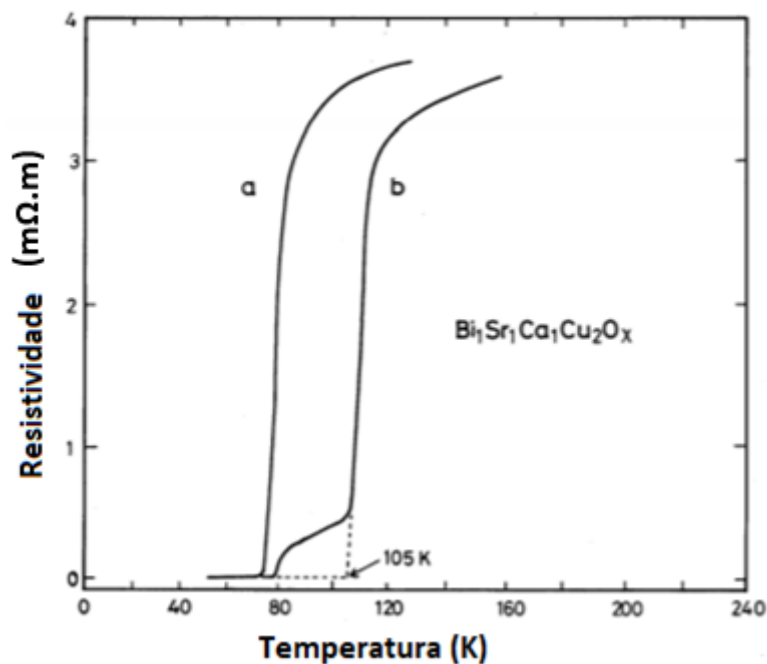


Figura 2.24 – A dependência da resistividade do BSCCO em relação à temperatura. Amostras (a) e (b) em destaque [52].

No caso da temperatura mais baixa de sinterização, a temperatura de transição do estado normal-supercondutor ocorre nos 83 K e o estado de resistividade zero é alcançado para 75 K (T_c baixa). Contudo no caso da amostra com a maior temperatura de sinterização, uma fase de T_c mais elevada ocorre e a temperatura de transição passa a ser 120 K e a temperatura crítica, isto é, quando a resistividade é zero é de 105 K. O valor da temperatura de transição é superior à verificada para o YBCO [52].

2.3.6.3 Um novo material supercondutor, o sulfureto de hidrogénio (H_2S)

Recentemente foi descoberto um material supercondutor com uma T_c de 200 K, 40 K acima de qualquer material descoberto até à data. O sulfureto de hidrogénio (H_2S) foi descoberto quando o material é sinterizado a uma pressão superior a 90 GPa [36].

Quando as amostras de sulfureto de hidrogénio foram sujeitas a pressões muito elevadas, cerca de 150 GPa e arrefecidas a uma temperatura inferior a 203 K (-70°C) (figura 2.25), demonstraram indícios de supercondutividade, isto é, resistividade “nula” e efeito de Meissner, sendo dos primeiros materiais onde tal foi verificado sem que possua na sua constituição os compostos de cobre e oxigénio (cupratos) [53].

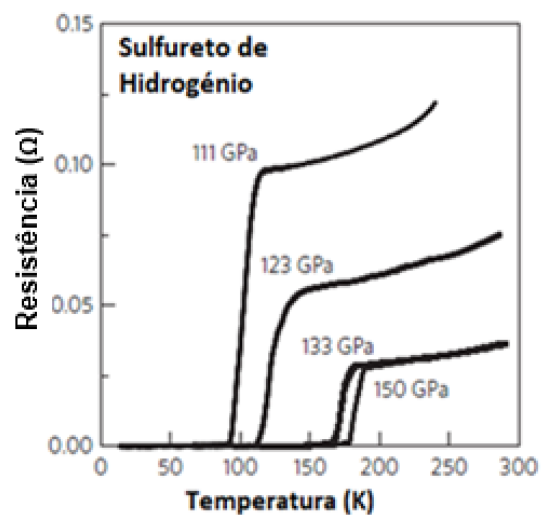


Figura 2.25 – Dependência da resistência com a temperatura em função da pressão para o sulfureto de hidrogénio (H₂S) com o decréscimo de temperatura [54].

A justificação dada para esta transição de supercondutividade deve-se ao H₂S decompôr-se sobre pressão com auxílio de temperatura, em enxofre puro e em SH₄. O que significa que a elevada temperatura de transição não é devido ao H₂S mas sim ao H₃S. O H₂S é instável quando sujeito a pressões elevadas, decompondo-se portanto em H₃S [54].

CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS SUPERCONDUTORES

A produção de supercondutores pode dividir-se na produção de fios e fitas para utilização em cabos de energia e bobinas supercondutoras, na produção de peças *bulk* para produção de supermagnetos e na utilização em máquinas. Existem diversas técnicas de produção, descritas na literatura e anteriores à impressão 3D. Técnicas como a *Top-seeded melt growth*, *Melt texture growth* e *Powder melting process* são muito utilizadas na produção de peças *bulk*, enquanto as técnicas RABiTS e PIT são mais utilizadas na produção de fitas.

3.1 Top-Seeded Melt Growth na produção de YBCO

A técnica TSMG (*Top-seeded melt growth*) é a mais efectiva e usual na produção de peças *bulk* para utilização em supermagnetos [55].

Para a produção de supercondutores YBCO de cristal único, a técnica de TSMG tem sido a mais utilizada, permitindo o aprisionamento de grandes campos magnéticos, tão elevados como 17 T a 29 K. Para tal é colocada uma semente de NdBCO ou SmBCO na superfície de uma *pellet* de YBCO, que será parcialmente fundida numa atmosfera a ar, ocorrendo uma solidificação peritética a 1015°C (ver figura 3.1) [56].

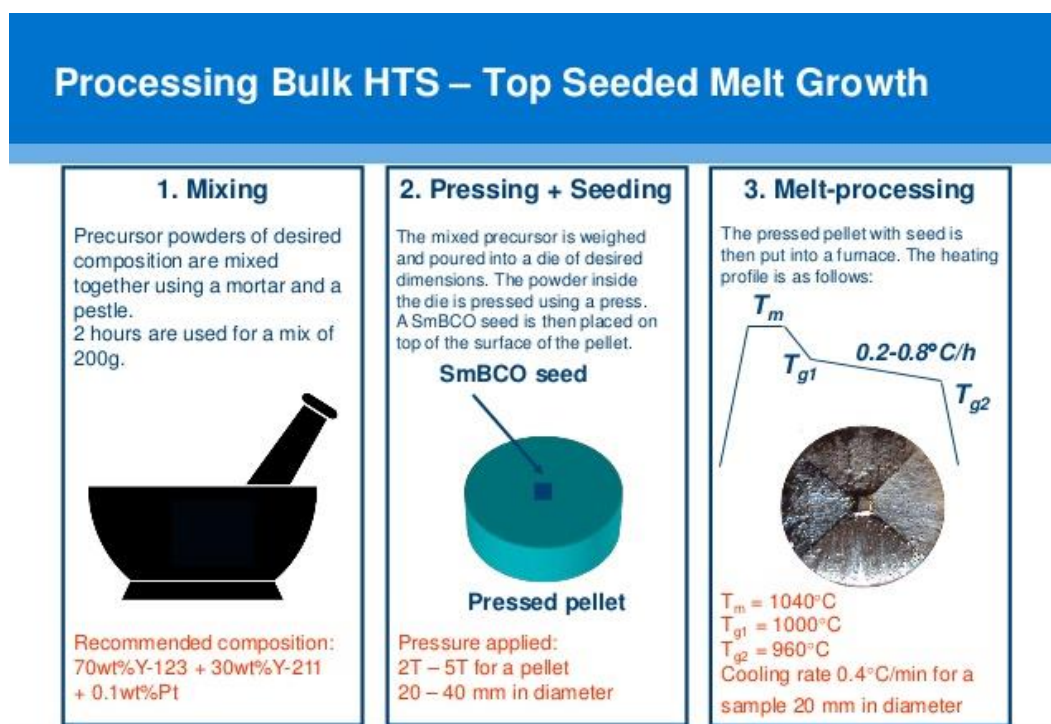


Figura 3.1 – Esquemático da produção de blocos maciços de materiais supercondutores pelo método TSMG [57].

3.2 Método de *Melt Texture Growth* na produção de YBCO

Esta técnica foi proposta por Jin [58] em 1989, consiste num tratamento térmico adicional a *pellets* prensadas de forma a melhorar propriedades como a densidade de corrente crítica (J_c) e prevenir a deterioração dos mesmos em campos magnéticos fracos, através de um controlo microestrutural [8]. Este tratamento consiste no aquecimento acima do ponto de fusão do mesmo, seguido de um arrefecimento gradual. Observando a microestrutura é revelado que os grãos ficam alinhados, eliminando o problema de ligações fracas. Apesar de possuir valores elevados de densidade de corrente crítica (J_c) a 77 K sem a aplicação de um campo magnético, quando aplicado um campo os valores de J_c decrescem bastante, o que significa que o ancoramento de fluxo nestas amostras não é suficiente, para tal por vezes são incluídas impurezas no material de forma a melhorar J_c [59].

Esta técnica de produção, de facto melhora as propriedades supercondutoras, no entanto verifica-se que os cristais possuem bandas finas de Cu, Ba e partículas da fase 211 do Y_2BaCuO_5 . Para a melhoria destas propriedades é colocada uma vareta de YBCO 123 policristalino que é aquecido, na presença de uma atmosfera a ar, acima da reacção peritética que depois é arrefecida lentamente. Durante o processo de aquecimento a vareta sofre uma reacção onde se transforma em YBCO 211 e numa parte líquida, conforme demonstrado na figura 3.2 [60].

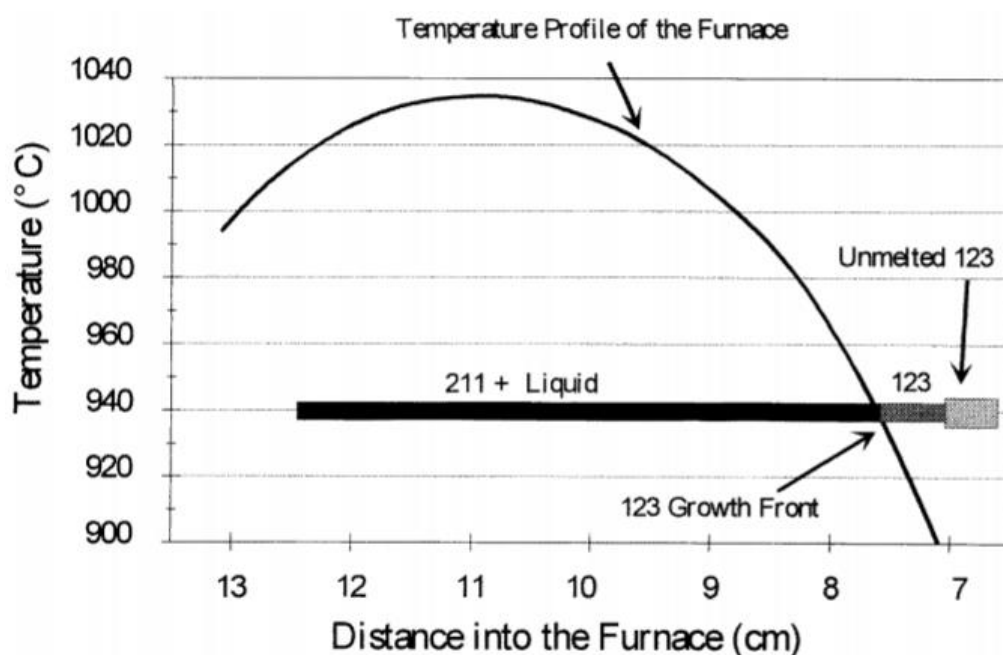


Figura 3.2 – Rampa de aquecimento utilizada no forno para a produção de YBCO 123 de cristal único [60].

3.3 Método *Powder Melting Process* na produção de YBCO

Tal como o método anterior, os materiais iniciais para a produção do material supercondutor são pós do YBCO 211 e BaCuO em detrimento da utilização de pós contendo YBCO 123. Neste método denominado *Powder Melting Process*, ou PMP, são utilizados como reagentes o Y_2O_3 , $BaCO_3$ e o CuO

de forma a preparar uma pré-mistura de Y_2BaCuO_5 e BaCuO através do conhecido método de reacção no estado sólido.

Em comparação com outras técnicas existentes de fundição, a principal vantagem desta é ser fácil o controlo do tamanho do grão, para além de ser uma técnica fácil e eficiente.

Este tipo de técnicas tem como objectivo melhorar as propriedades dos supercondutores produzidos, conseguindo-se valores elevados de J_c , na ordem dos 10^4 A/cm^2 a 77 K [61].

3.4 Produção de fitas 1G (BSCCO) e 2G (YBCO)

Dois tipos de SAT estão disponíveis para aplicação em diversos dispositivos. A primeira geração 1G de SAT, compostas por Bi-2223 e de segunda geração 2G de SAT, condutores revestidos habitualmente a partir de YBCO. No caso de cabos, tem existido uma transição da 1G para 2G devido a diversos factores como o custo, melhores propriedades mecânicas e de ser possível produzir fios com vários tamanhos para utilizações mais específicas [62] [63].

Para a produção de fitas de BSCCO (1G) recorre-se ao método PIT, os reagentes iniciais são colocados num tubo feito de prata ou de liga de prata. Realiza-se uma extrusão com um determinado diâmetro, este processo é repetido, laminando-se posteriormente numa fita lisa. O ultimo passo que se segue é o tratamento térmico de forma a formar a fase supercondutora pretendida, que pode ser a fase 2212 ou 2223, sendo que a mais pretendida é esta última devido à temperatura de transição ser mais elevada (110 K) [64].

No caso da produção de fitas de YBCO (2G) utiliza-se a tecnologia RABiTS (*Rolling-assisted biaxially-textured substrate*). Nesta técnica é utilizado um processo termomecânico biaxial de texturização de um metal ou liga seguido de uma deposição epitaxial de camadas absorsoras (*buffer*). A textura biaxial e resistente é conferida ao supercondutor pela deposição de camadas de metais e/ou óxidos que servem de absorsor tanto químico como estrutural. As camadas absorsoras são utilizadas para fornecer uma boa barreira de difusão ao oxigénio no supercondutor [65]. A arquitectura de um fio SAT 2G é apresentada na figura 3.3, utilizando a técnica de IBAD-MOCVD para produção.

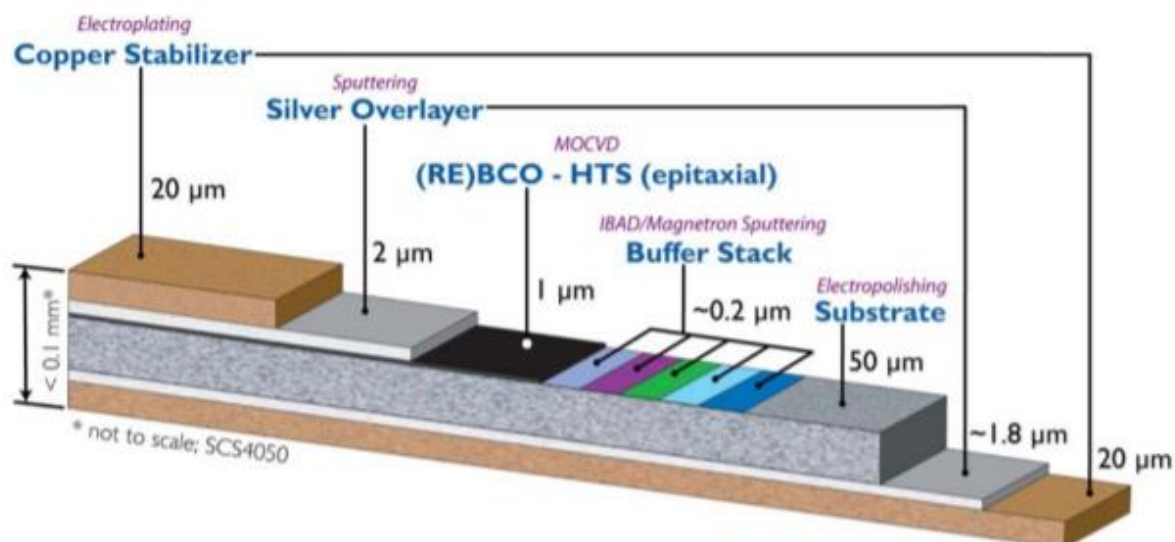


Figura 3.3 – Arquitectura de um fio SAT 2G produzida pela técnica IBAD-MOCVD [66].

Na figura 3.4 é apresentado o esquema ilustrativo do processo de produção de fios do tipo 2G, ao contrário dos processos utilizados na produção de fios 1G, a tecnologia 2G tem um baixo custo, empregando-se a técnica *roll-to-roll* que permite fabricar num estilo de rede abrangente (*wide-strip*), baseando-se na técnica de RABiTS/MOD [63].

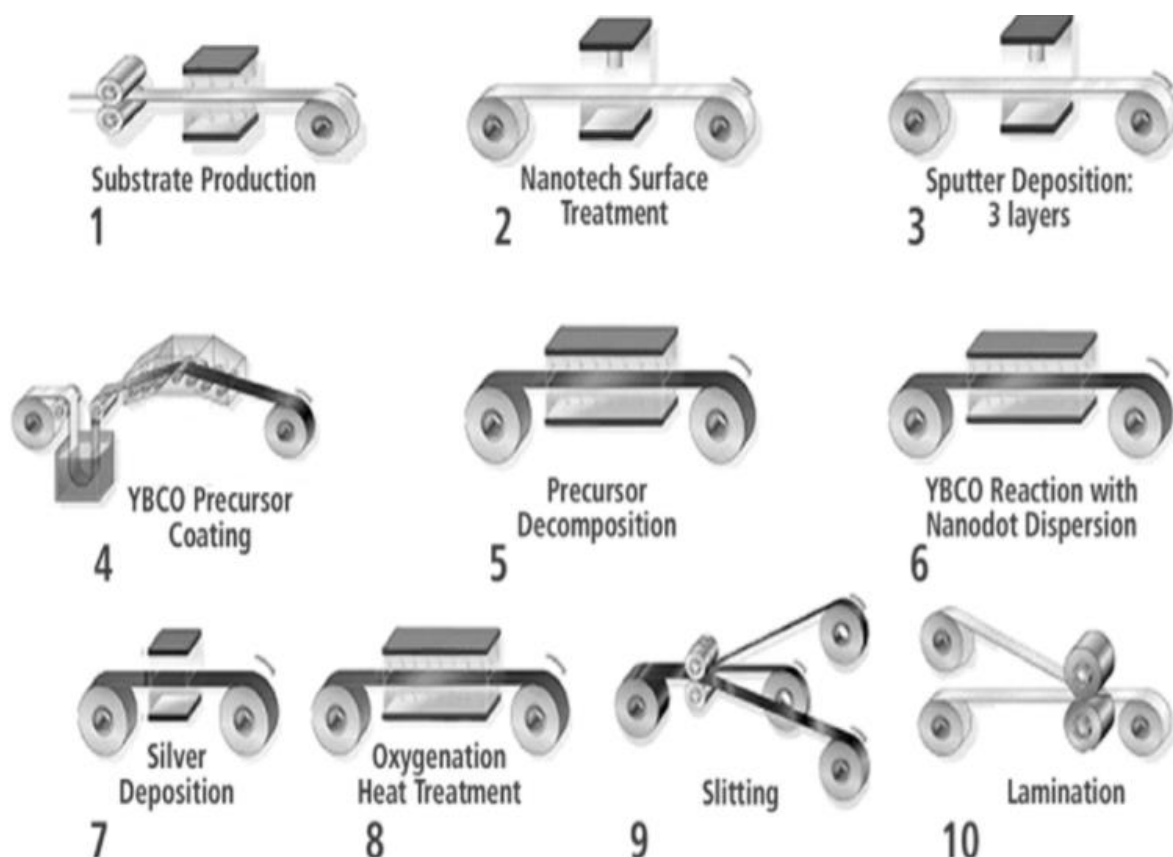


Figura 3.4 – Esquema ilustrativo da técnica de produção “wide-strip” para a produção de fios 2G [63].

CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES DE MATERIAIS SAT

4.1 Limitadores de corrente

Devido ao crescente consumo energético, tem existido um investimento no aumento da capacidade de transporte de energia, motivado pelo aumento da produção eléctrica e também da distribuição de energia que vai variando em função da procura, como resultado a rede fica sujeita a mais falhas. A técnica tradicional para resolução deste tipo de problemas, passa pela divisão das redes em sub-redes e num aumento da impedância do transformador, no entanto reduz a estabilidade do sistema e a qualidade da rede [67]. Estas correntes de curto-circuito são dos tipos de falhas mais destrutivos nos sistemas eléctricos, provocando *stress* térmico e mecânico. Para evitar estes danos interrompe-se o que origina falhas no transporte de energia, colocando em causa a qualidade geral da rede, alguns dispositivos são utilizados para reduzir estes níveis de falhas de corrente, denominados de limitadores de corrente (FCL). Os FCL têm de possuir baixa impedância, baixas perdas e baixos desvios de tensão quando em normal funcionamento mas uma elevada impedância em situações de falhas, com rápida recuperação quando a situação regulariza [68].

Os limitadores de corrente supercondutores (SFCL), empregam as características eléctricas dos supercondutores, perdendo a supercondutividade, ou *quenching*, quando atinge um determinado valor acima da densidade de corrente (J), temperatura ou campo magnético, podendo ser de dois tipos, supercondutores de baixa temperatura ou de elevada temperatura. Um SFCL, quando em operação normal é como se não estivesse presente na rede, com resistividade muito baixa, contudo quando corre um curto-circuito o SFCL actua como uma resistência, aumentando a sua impedância, a corrente é limitada e diverge para um circuito paralelo e podem ser de dois tipos, resistivos ou indutivos. Possuem inúmeras vantagens como: ser seguro em caso de falha, ser autónomo em caso de falha, requer pouca manutenção, baixa impedância em normal funcionamento e elevada impedância em situações de falha. Por possuir materiais supercondutores em situação normal quase não possui perdas, o tempo de resposta em comparação com os FCL é muito menor, melhora a estabilidade do sistema e por fazer uso de azoto líquido no seu arrefecimento, não provoca danos no meio ambiente [68] [69]. Na figura 4.1 é apresentado o *design* de um SFCL do tipo resistivo.

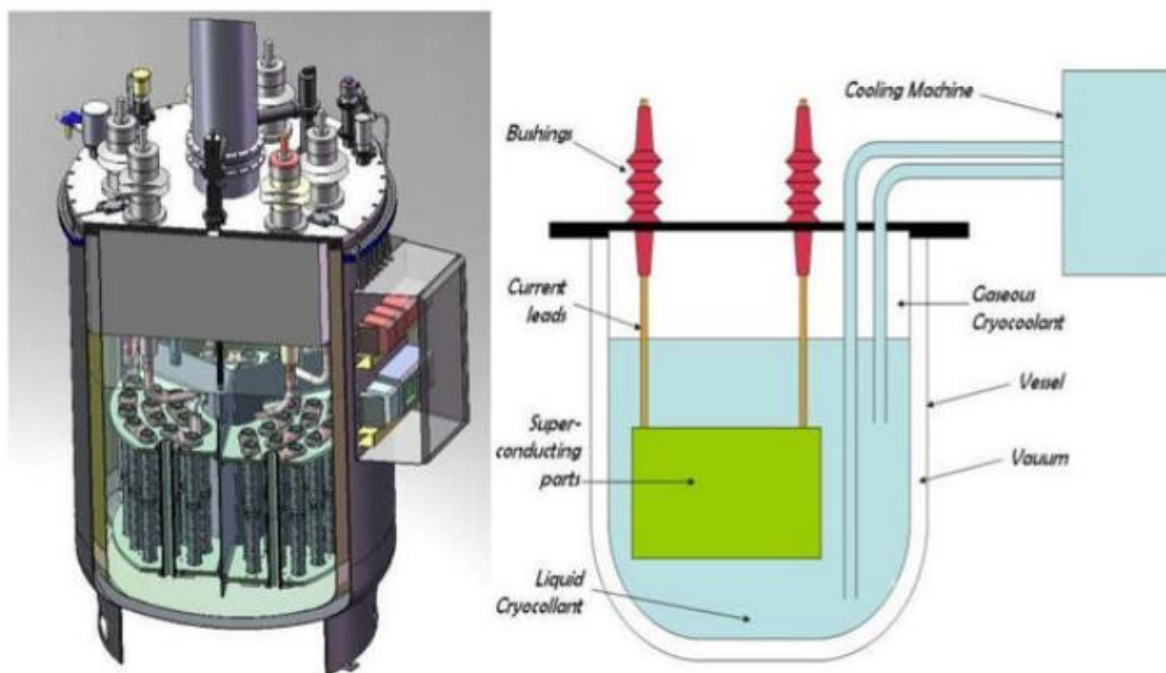


Figura 4.1 – Design de um SFCL do tipo resistivo [70].

4.2 Transformadores supercondutores

Os transformadores convencionais são elementos fiáveis e simples, muito importantes para o sistema eléctrico, com uma eficiência acima de 99%. Com estas características torna-se contraditório tentar melhorar este tipo de componentes, no entanto são objectos de grandes dimensões, muito pesados para transporte e devido à presença de óleo para arrefecimento, muito perigosos e com um impacto ambiental relevante. A utilização de transformadores supercondutores baseados em materiais SAT tem um enorme potencial, aumenta a eficiência dos transformadores, reduzindo custos de operação e muito importante, poder funcionar em sobrecarga com muito poucas perdas e sem envelhecer o transformador, reduzindo o *stress* térmico nos materiais isolantes [71].

Na figura 4.2 é comparado a dimensão e peso de transformadores convencionais e supercondutores na gama dos 30 MVA.

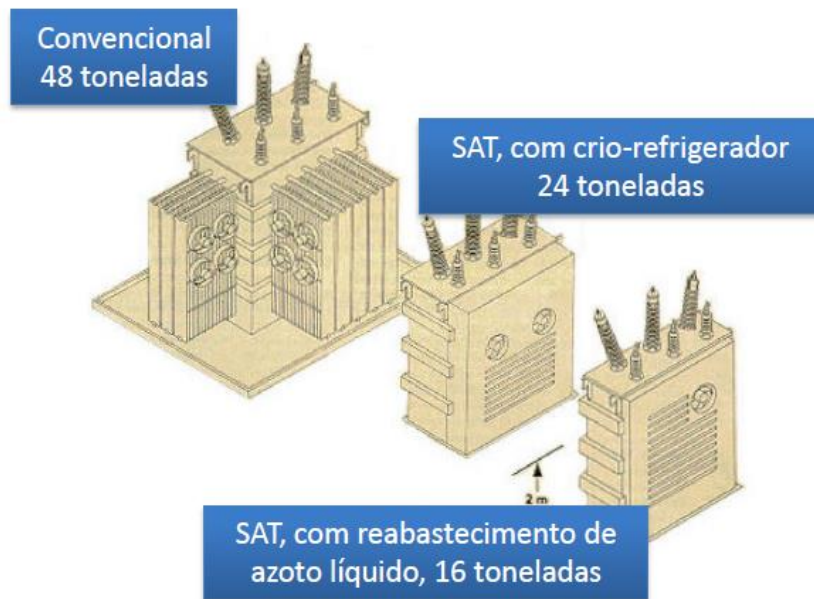


Figura 4.2 – Comparação entre transformadores convencionais e supercondutores, gama de 30 MVA [34] [72].

Os transformadores supercondutores não necessitam de dissipadores de calor, apresentam uma densidade de corrente superior aos convencionais, reduzindo a secção do material condutor e portanto o núcleo do transformador e consequentemente o seu peso. O óleo que seria utilizado num transformador convencional é contaminante e perigoso, nos supercondutores é substituído por azoto líquido para refrigeração, reduzindo os riscos [73]. Num limitador de corrente supercondutor, se a densidade de corrente aumentar acima da capacidade do transformador supercondutor, este passa ao estado normal e funciona como um elemento resistivo [73].

Na construção de um transformador supercondutor, existem duas formas para arrefecimento dos enrolamentos, o primeiro é envolver as bobinas num crióstato com azoto líquido, necessitando de uma menor quantidade para arrefecimento deixando o núcleo exposto à temperatura ambiente, o segundo será envolver o transformador totalmente, que implica ser necessário uma quantidade maior de azoto originando um aumento de perdas magnéticas. No entanto evita a utilização de óleo, diminuindo os riscos para o meio ambiente, aumenta o tempo de vida útil e funciona como isolante acústico [73].

4.3 Cabos de energia

A utilização de materiais supercondutores para o transporte e distribuição de energia acredita-se ser uma aplicação promissora deste tipo de materiais. Nas grandes áreas urbanas, onde existem milhares de cabos com muita potência, a grande densidade de corrente é importante e cabos supercondutores são uma proposta ideal. Desde a descoberta dos materiais SAT, diversas empresas da área produziram cabos com fitas de BSCCO onde foram utilizados em fase de testes, transportando 1250 A a 12,4 kV sem interrupções durante 3000 horas [47].

Cabos para o transporte de energia supercondutores têm sido alvo de estudo nas últimas décadas, com a utilização de materiais como o BSCCO/Ag. A utilização deste tipo de cabos poderá contribuir para um aumento da capacidade da corrente transportada, uma redução das perdas e uma construção mais compactada. No entanto num sistema de transporte em AC, quando uma corrente AC ou um campo magnético é aplicado a um supercondutor, existem perdas por histerese no material assim como correntes induzidas que podem provocar perdas [74].

Na figura 4.3 é apresentado a estrutura de um cabo supercondutor. Começa-se por assentar os fios supercondutores de bismuto em espiral. É utilizado papel laminado de polipropileno (PPLP) para isolamento eléctrico devido às suas propriedades isoladoras e baixas perdas dieléctricas a temperaturas baixas. O azoto líquido possui dois papéis, de isolante e refrigerante. Na camada exterior, um fio supercondutor do mesmo tipo é adicionado em formato espiral, esta camada protectora, de cada núcleo, é conectada umas às outras e possui o objectivo de diminuir as perdas electromagnéticas na parte exterior do cabo [75].

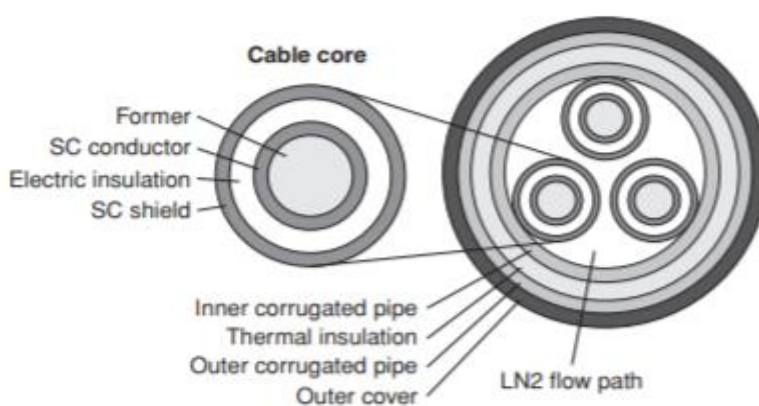


Figura 4.3 – Estrutura de um cabo supercondutor [75].

Este tipo de equipamentos não fazem uso de materiais *bulk* supercondutores, para os quais se usam normalmente fitas ou fio de material supercondutor.

4.4 Armazenamento de energia

4.4.1 Armazenamento de energia em electromagnetos supercondutores (SMES)

Quando se fala de armazenamento de energia com recurso a materiais supercondutores, um desses exemplos é o armazenamento de energia em bobinas de supercondutores (SMES) em que o princípio de funcionamento é baseado na energia armazenada no campo magnético de uma bobina supercondutora, representada na equação seguinte, onde L é o coeficiente de auto-indução da bobina e I a corrente estabelecida na mesma [76]:

$$W_{mag} = \frac{1}{2} \times L \times I^2 \quad (1)$$

As SMES foram inicialmente concebidas com o propósito de atenuar os picos diários de energia, armazenando energia numa bobina. A energia era então armazenada nessa bobina supercondutora e como não existe nenhum tipo de conversão de energia envolvida, a resposta para absorção de energia ou libertação sempre que necessária é imediata e ocorre de forma rápida, com um rendimento elevado [77].

Estes sistemas armazenam energia num campo magnético criado pela corrente contínua que atravessa a bobina, que tem de estar arrefecida abaixo da temperatura crítica do material supercondutor e para tal a bobina é imersa em hélio líquido a 4 K. Esta bobina normalmente é feita de NbTi, não sendo um material supercondutor de alta temperatura, torna dispendiosa a sua utilização devido às temperaturas muito baixas de operação [78]. O custo de um sistema de criogenia numa SMES é cerca de 15% do total, utilizando os SAT é possível reduzi-lo na ordem dos 85-92% dependendo do tipo de SAT utilizado [79]. Na figura 4.4 ilustra-se a estrutura simples de uma SMES.

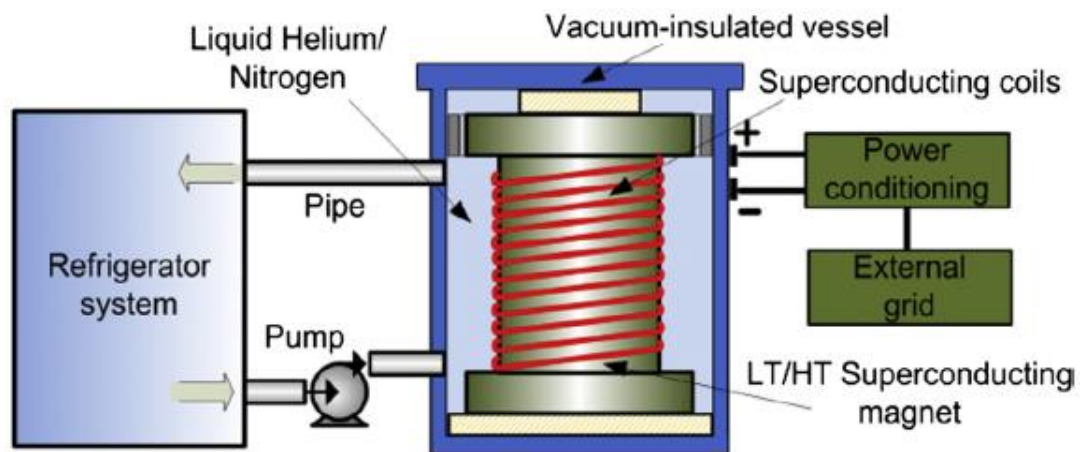


Figura 4.4 – Diagrama esquemático de um sistema SMES [80].

A qualidade de energia é um campo onde as SMES podem ter um papel determinante, quando existem excessos de produção podem armazenar para posterior utilização em alturas de pico, as redes eléctricas ficam mais estáveis e flexíveis, minimiza o efeito de paragem das energias renováveis devido ao excesso de produção (*curtailment*), reduz o uso de combustíveis fósseis, melhora problemas na rede como cavas de tensão, sobretensões breves, tremulação (*flicker*), interrupções breves, distorções harmónicas ou desequilíbrios de tensão [78] [76].

4.4.2 Volantes inerciais com chumaceiras supercondutoras (*Flywheels with Superconducting Bearings*)

Um volante inercial tem como princípio armazenar energia numa massa em rotação, sob a forma de energia cinética e quando exigida essa energia, libertá-la. Sendo que a equação responsável pelo seu funcionamento está apresentada a seguir, onde J_m é o momento de inércia da massa e ω_r é a sua velocidade angular [81].

$$W_{rot} = \frac{1}{2} \times J_m \times \omega_r^2 \quad (2)$$

Este tipo de equipamento, utilizado para armazenamento de energia possui chumaceiras supercondutoras ideais para o armazenamento, o que faz possuir um elevado rendimento, um ciclo de vida longo e uma gama alargada de temperatura de funcionamento. De acordo com a técnica de magnetização, existem chumaceiras ACN e chumaceiras APC, habitualmente estas chumaceiras são formadas pelo tipo APC e por magnetos permanentes [82].

As principais preocupações do aumento da velocidade angular nestes equipamentos são o aumento que possa existir de perdas nas chumaceiras, o atrito causado pelo ar e a própria estrutura do volante de inércia. O atrito do ar causado pela rotação do volante pode ser evitado, colocando o volante dentro de uma câmara em vácuo e as perdas nas chumaceiras podem ser minimizadas fazendo uso de chumaceiras magnéticas passivas (PMB), chumaceiras magnéticas activas (AMB) ou do tipo supercondutor (SMB), sendo que nestas últimas as perdas são mínimas e pode ser ainda mais minimizada com uma boa concepção do equipamento. Na figura 4.5 é apresentada um esquema de um volante inercial para armazenamento de energia [83].

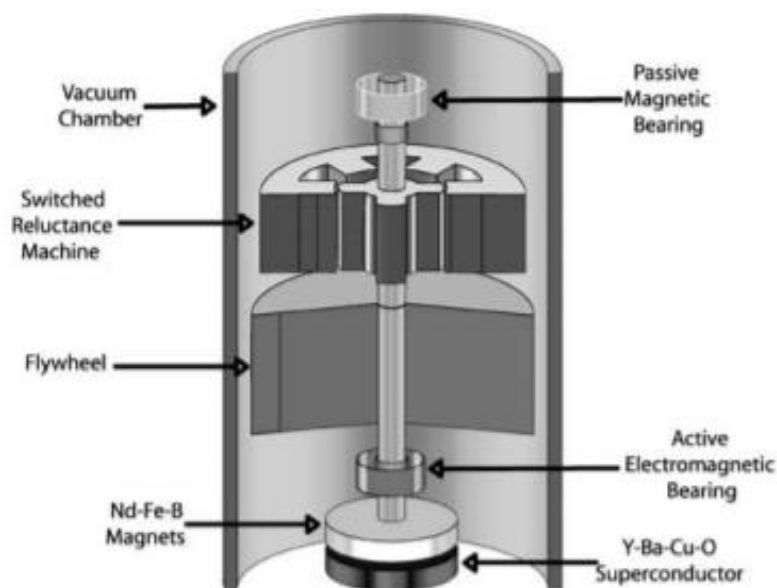


Figura 4.5 – Esquema de um volante de inércia para armazenamento de energia [83].

Estas chumaceiras magnéticas SAT em comparação com as mecânicas convencionais possuem menores perdas rotacionais, isto porque o rotor do volante fica suspenso, ocorre uma levitação estável, motivada pelo ancoramento de fluxo entre o magneto permanente e o SAT [84] [81]. Sendo que também possuem a função de suporte do rotor [85].

A utilização deste tipo de equipamentos em futuras aplicações é promissora, para armazenamento de energia por exemplo produzida a partir de fontes de energia renovável e para controlo de frequência, para limitar a variabilidade que ocorre na produção eólica [86] [81].

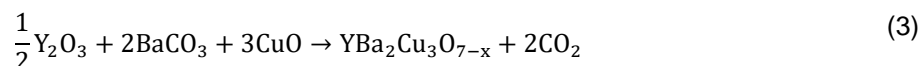
CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

O procedimento experimental pode ser dividido em: obtenção da pré-mistura por reacção no estado sólido (YBCO 123 e YBCO 111), sinterização de pós e pastilhas de YBCO 111 para estudo inicial de caracterização e preparação de pastas de pré-mistura e YBCO 123 já formado.

5.1 Procedimento inicial

5.1.1 Preparação da pré-mistura YBCO 123

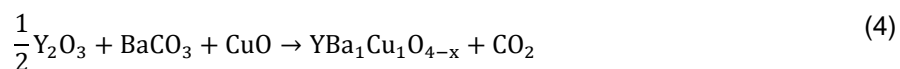
Os pós que constituem o YBCO 123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), foram preparados por reacção em estado sólido utilizando Y_2O_3 com 225,81 g/mol [87] da Alfa Aesar, BaCO_3 com 197,34 g/mol [88] da Sigma-Aldrich e CuO com 79,55 g/mol [89], também da Alfa Aesar. A quantidade utilizada de cada matéria-prima foi calculada com base na equação estequiométrica seguinte:



A mistura dos reagentes para a obtenção da pré-mistura YBCO 123 foi realizada em almofariz de ágata e moinho de café, adaptado para a preparação desta mistura. No almofariz de ágata para obter uma mistura homogénea foi necessário efectuar a mistura durante 30 minutos ininterruptamente, no moinho de café apenas 10 minutos para se obter uma mistura mais vigorosa.

5.1.2 Preparação da pré-mistura YBCO 111

A preparação da mistura YBCO 111 teve em conta a razão estequiométrica do material seguinte, utilizando os mesmos reagentes para produzir a mistura YBCO 123, misturado em almofariz e moinho de bolas (com e sem etanol).



O sistema multifase, $\text{Y}_{1,2}\text{Ba}_{0,8}\text{CuO}_{4-5}$ tem vindo a ser estudado, nomeadamente no que diz respeito às condições de recozimento. Este sistema de composição multi-fase para determinados valores de x , exibe propriedades supercondutoras a temperaturas elevadas ($T_c = 80 \text{ K}$) [90]. O YBCO 111, que se estudou inicialmente, deu origem a *pellets* com uma cor esverdeada a qual dá uma primeira indicação de não se ter obtido um material supercondutor.

Misturas homogéneas, foram obtidas por dois processos distintos, em almofariz e num moinho de bolas de aço, com o objectivo de posteriormente identificar a sua influência nas propriedades macroscópicas e microscópicas. No almofariz os pós foram misturados durante 10 minutos e no moinho de bolas em

três períodos de 10 minutos com intervalo no fim de cada período, sendo utilizado o etanol para ajudar a mistura, o número de bolas utilizadas foi de 23 e a mistura ocorreu a 1500 rpm para não existirem quebras de mistura devido a baixa velocidade. Estes processos foram repetidos de modo sistemático. A diferença de tempos nos dois processos deve-se ao facto de num método a mistura ser manual, logo mais cuidada e noutro automática. Na figura 5.1 são apresentados os utensílios para preparação das misturas.

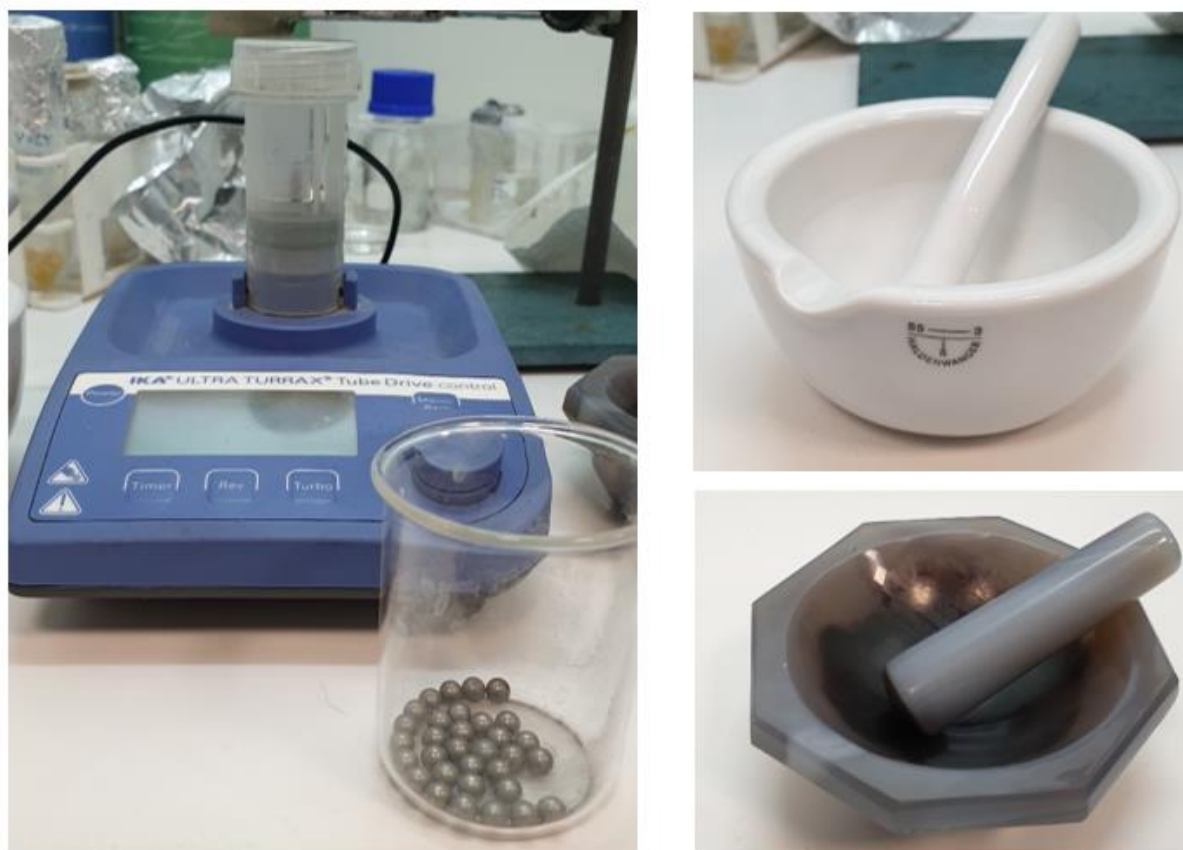


Figura 5.1 – Moinho de bolas (esquerda), almofariz (canto superior direito) e almofariz de ágata (canto inferior direito) utilizados na preparação do YBCO 111 e YBCO 123 em estudos iniciais e impressão 3D.

Pó e *pellets* foram levados ao forno com uma rampa de uma hora até 950°C, permanecendo a esta temperatura durante 15 horas, com um arrefecimento posterior lento até à temperatura ambiente.

5.2 Obtenção e sinterização das pastilhas

Em peças *bulk* de materiais supercondutores é importante uma boa resistência mecânica, caso contrário a peça não possui a capacidade de aprisionar campos magnéticos, que é determinada pelo seu valor de corrente crítica (I_c). Em campos magnéticos intensos, estas peças são sujeitas a uma força de Lorentz elevada, que pode ser limitada devido à tensão de rotura do material [91] [92].

5.2.1 Cálculo da pressão aplicada

Na realização das pastilhas de YBCO, foi utilizado um valor de pressão hidroestática de 240 MPa como ponto de partida. Este valor foi um valor utilizado para prensar uma mistura de pós, recorrendo a um molde de diâmetro de 10 mm e 1 mm de espessura e posteriormente calcinado a 900°C, conforme é apresentado no artigo “*Preparation of high grade YBCO powders and pellets through the glycerol route*” [93]. A conversão para a unidade de funcionamento da prensa mecânica, que é em kg e para o diâmetro de molde a utilizar é a seguinte:

$$P \text{ (Pa)} = \frac{F \text{ (N)}}{A \text{ (m}^2\text{)}} \quad (5)$$

$$P(\text{kgf/m}^2) = 2,40 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times \left(\frac{1 \text{ kgf}}{9,8067 \text{ N}} \right) = 2,4473 \times 10^7 \text{ kgf/m}^2 \quad (6)$$

$$F(\text{kgf}) = P(\text{kgf/m}^2) \times A(\text{m}^2) = 2,4473 \times 10^7 \frac{\text{kgf}}{\text{m}^2} \times \frac{\pi \times 0,013^2}{4} \text{ m}^2 = 3\,248 \text{ kgf} = 3,25 \text{ t} \quad (7)$$

O molde disponível no laboratório para prensar as pastilhas era exclusivamente de diâmetro 13 mm, logo para aplicar uma pressão de 240 MPa sobre este diâmetro é necessário 3 248 kgf. Para uma prensagem adequada é necessário aplicar-se uma força gradual e não instantânea para que a propagação da pressão ao longo da peça seja constante e não crie zonas distintas.

Inicialmente foi utilizado o forno com capacidade para atingir o máximo de temperaturas de 750°C, para sinterizar pastilhas e pó a temperaturas de 650°C e 750°C. Para temperaturas superiores, devido ao limite imposto pelo forno inicialmente utilizado, foi necessário recorrer-se a um com capacidade para se atingir temperaturas superiores, realizando o mesmo processo mas a temperaturas de 850°C e 950°C.

5.3 Impressão 3D de materiais supercondutores

5.3.1 Introdução

No presente capítulo será apresentada a impressora utilizada neste estudo, as pastas realizadas com as bases que servirão de agente ligante e o estudo das propriedades eléctricas e magnéticas dos cerâmicos produzidos.

5.3.2 Impressora 3D PotterBot Micro 8

A impressora 3D utilizada é uma 3D PotterBot Micro 8 (ver figura 5.2), do tipo Delta, possui trilhos lineares com um sistema de accionamento de eixos X e Y com correia dentada e motores de passo

[94]. A impressora de extrusão possui a extrusora acima da base de impressão, o eixo Z, responsável por conferir profundidade e realizar impressões suaves.



Figura 5.2 – Impressora 3D PotterBot Micro 8 [93].

Para utilização desta impressora com menor quantidade de material foi necessário realizar algumas adaptações de modo a acomodar uma seringa. Esta impressora foi desenhada para imprimir objectos de grandes dimensões pelo que houve necessidade de adaptá-la para impressão de menores quantidades e assim permitir estudar um maior número de pastas. Foram desenhados adaptadores para uma seringa e impressos numa impressora do tipo FDM.

Na figura 5.3 está representada o suporte impresso (a castanho) na impressora FDM de forma a suportar e adaptar a seringa de 10 ml na 3DPotterBot, assim como suportes verticais que permitem sustentar o êmbolo da seringa. Devido à pressão rotacional aplicada, o êmbolo sendo frágil pode entortar, os referidos suportes previnem esse problema.



Figura 5.3 – Os suportes a castanho e preto da seringa, os suportes verticais do êmbolo pretos (imagem da esquerda). Na imagem da direita mostra-se o suporte criado para suportar o depósito devido ao corte no êmbolo de acrílico original da impressora.

Os parâmetros de impressão tiveram de ser estudados consoante a pasta utilizada, com o surgimento de alguns problemas. Foi necessário corrigir a impressão defeituosa das peças, pois as peças saíam ovais em vez de redondas como o desenho original, tendo-se verificado após muitas tentativas de ajustar parâmetros, ser um problema no eixo X da impressora. Os três eixos existentes possuem correias que permitem cada eixo deslocar-se de forma independente, criando assim um objecto tridimensional. No entanto, este eixo possuía a correia demasiado solta o que tornava as peças ovais. De forma a corrigir esse efeito foram cortados três dentes da mesma, o que resultou num aumento da tensão na correia resolvendo-se o problema (ver figura 5.4).



Figura 5.4 – Diferença entre a impressão antes de se cortarem os dentes da correia do eixo do X (imagem da esquerda) e após a mesma (imagem da direita), (Utilização de creme Nivea para teste).

5.3.3 Autodesk Fusion 360 e Cura

O Autodesk Fusion 360 é um software de modelação 3D, permitindo desenhar peças em 3D (ver figura 5.5) sendo depois possível transferir o ficheiro para uma máquina CNC ou neste caso para uma impressora 3D de forma a criar a peça. No caso da impressão, é necessário guardar o ficheiro em formato STL, para ser interpretado por um programa de conversão num formato que a impressora posteriormente consiga interpretar, colocando-se os parâmetros de impressão necessários.

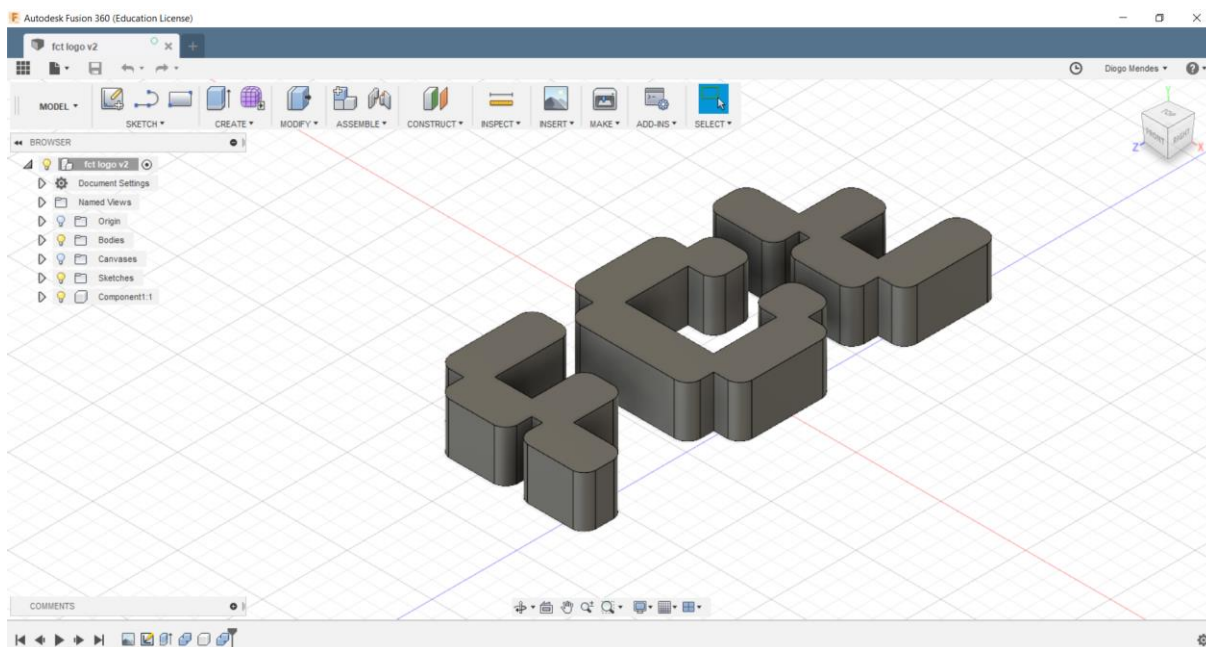


Figura 5.5 – Em representação o logótipo da FCT criado no Fusion 360.

Como referido anteriormente, a função destes programas de conversão é criar os parâmetros necessários para a impressora interpretar e imprimir. Na figura 5.6 é apresentado o programa em questão, neste caso o Cura. O ficheiro é guardado em formato .gcode e neste código estão os

parâmetros como a velocidade de impressão, o diâmetro da agulha, a velocidade de extrusão, a velocidade de deslocamento entre fases, linhas auxiliares de impressão ou grossura da linha de impressão.

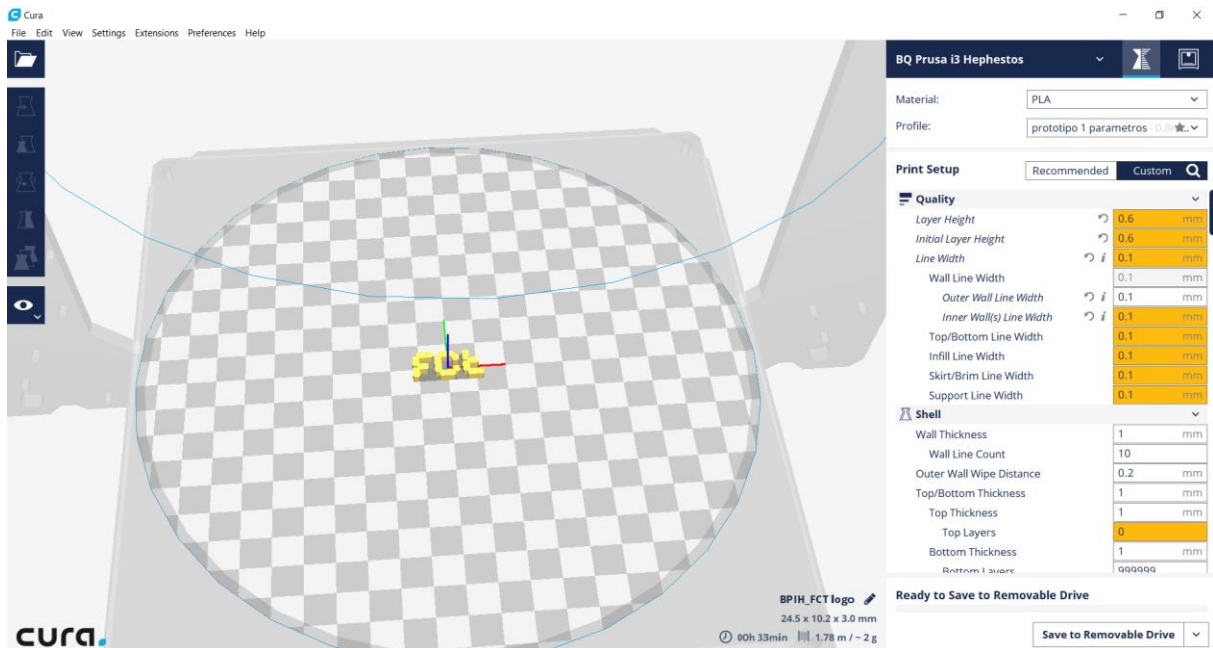


Figura 5.6 – Visualização do funcionamento do Cura 2.5 [95].

Existem diversos programas de conversão de STL para .gcode, para além do Cura existe o Simplify3D, o utilizado para a impressão das amostras de material supercondutor. Este programa é idêntico ao Cura apenas diferenciado no aspeto da interface (ver figura 5.7).

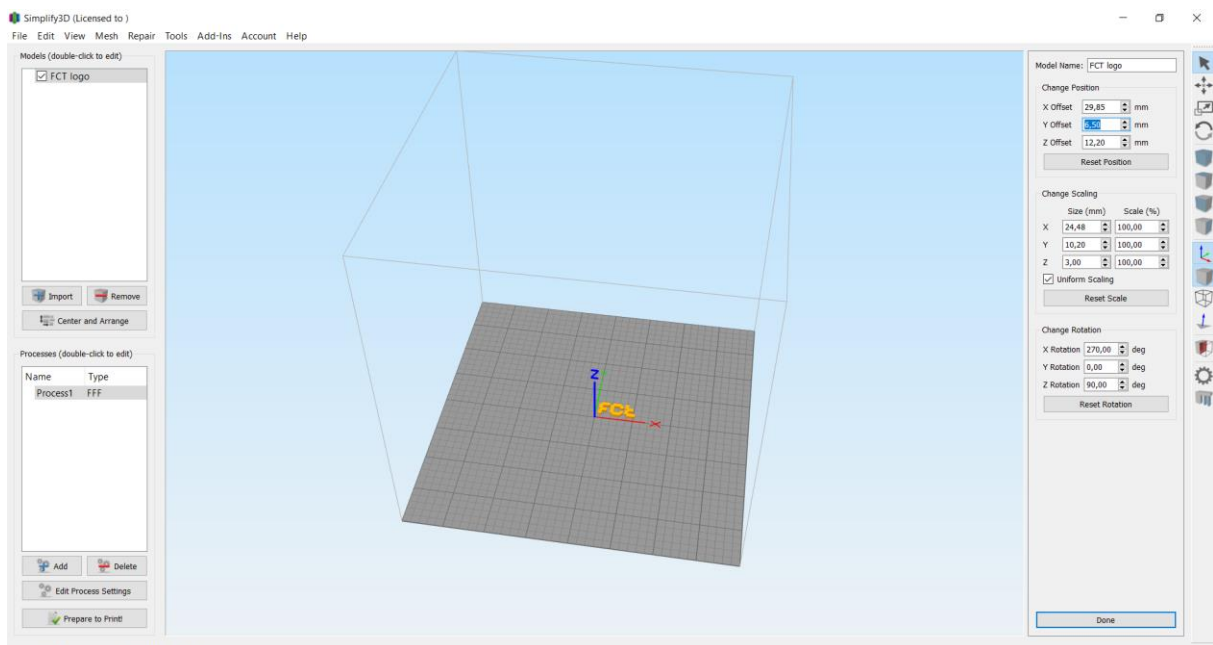


Figura 5.7 – Em representação o funcionamento do Simplify3D [96].

A impressora 3D possui uma manga elástica que prende o depósito ao braço do eixo do Z, que descaía durante as impressões, não permitindo um deslocamento do eixo Z correcto. Após fixar-se permanentemente o depósito ao braço do eixo Z da impressora com parafusos, a única forma de baixar para a altura ideal de impressão é mexer na parte dos batentes (*endstops*) da impressora, no “gamma_max” que se encontram no ficheiro de configurações da mesma, variando este em função da superfície onde é feita a impressão. Modificou-se também a ordem de calibração dos eixos para ZYX, isto deveu-se a problemas que eram gerados no final de cada impressão, onde o eixo do Y movia-se contra o suporte vertical (eixo do Z) o qual não possui nenhum batente para parar. Sendo que o aspecto final da impressora está presente na figura 5.8.



Figura 5.8 – Impressora 3D PotterBot Micro 8 já com a colocação dos parafusos em detrimento da manga elástica.

5.4 Preparação de pastas com YBCO 123

De modo a produzir uma pasta é necessário que a mesma contenha um agente ligante, de forma a que esta envolva a fase sólida chamada de partícula. Na impressão de cerâmicos é importante a distribuição das partículas, o rácio entre a fase sólida e líquida, o encapsulamento do ar no interior, a temperatura, secagem, o processo de remoção do agente ligante e também a adesão entre camadas [97].

Uma pasta adequada para extrusão é constituída por uma fase sólida e uma fase líquida. No caso de pastas cerâmicas, onde se encaixa o âmbito desta dissertação, a fase sólida é composta por partículas de dimensão entre 0,1 µm e 100 µm. A fase líquida tem o papel de envolver a fase sólida e de separar as partículas, facilitando assim o deslocamento da pasta, portando-se como um fluido não-newtoniano do tipo visco-plástico. Para o fluido se deformar e começar a mover-se, é necessário que uma determinada tensão de cedência da pasta seja atingida, conseguida através da incorporação de polímeros termoplásticos na mistura [98].

A preparação de uma pasta ideal para extrusão tem por ordem vários passos, pretendendo-se uma mistura óptima dos diferentes componentes, obtendo-se assim uma mistura final homogénea das duas fases (a sólida e líquida). Esta relação é dada pelo nome de *loading*, apresentada na fórmula seguinte [98]:

$$\Phi (\%vol.) = \frac{m/\rho_{th}}{m/\rho_{th} + V} \rightarrow \Phi (g/ml) = \frac{m (g)}{V (\mu L)} \times 10^3 \quad (8)$$

Por norma este valor é um valor percentual, mas retirando-se ρ_{th} (densidade teórica) pode-se obter um valor de *loading* em g/ml. Quanto maior este valor, menor é a quantidade de agente ligante (fase líquida) na pasta e menor será a redução de massa após sinterização, portanto sendo ideal o maior valor de *loading* possível sem comprometer com as boas propriedades da extrusão da pasta. No entanto um valor baixo de *loading* não corresponde a uma má impressão, simplesmente significa que a fase líquida sobressai à fase sólida o que leva a ser necessário imprimir uma peça de maiores dimensões de forma a compensar a diminuição da mesma com o tratamento térmico. A figura 5.9 mostra as agulhas disponíveis para impressão, com especial destaque para a agulha verde de D = 1,19 mm.



Figura 5.9 – Agulhas disponíveis para impressão 3D (agulha verde de D = 1,19 mm, agulha roxa de D = 0,89 mm e agulha rosa de D = 1,17 mm).

5.4.1 Impressão 3D pasta número 1 (Amostra A)

Esta pasta é constituída pelo pó (pré-mistura YBCO) e por um agente ligante. O agente ligante é uma mistura de polímeros com ou sem inclusão surfactante (componente que faz baixar a tensão superficial). Nesta mistura o solvente do polímero utilizado tem pressão de vapor elevada. Devido a possuir pressão de vapor elevada, levava à sua rápida evaporação causando dificuldades com a impressão destas peças. Devido a este problema, foi necessário exercer uma maior pressão no veio rotativo da impressora sobre o êmbolo da seringa de forma a conseguir extrudir o material. Para corrigi-

lo, aumentou-se a quantidade de agente ligante na pasta para prevenir a ocorrência do fenómeno explicado, mas que não fosse numa quantidade tal que levaria a pasta deixar de ser um fluido não-newtoniano e se aproximasse de um fluido newtoniano.

Conforme se pode observar na figura 5.10, a peça acabada de imprimir não possui grandes imperfeições o que indica que a utilização desta técnica pode servir como nova forma de produção de supercondutores.

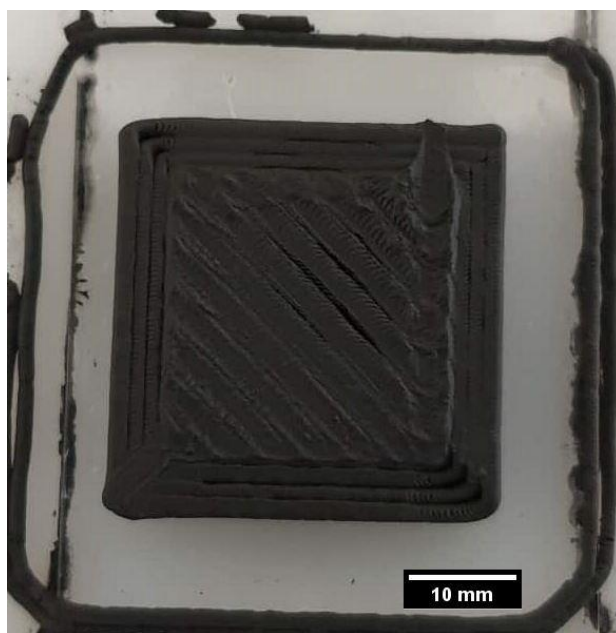


Figura 5.10 – Peça acabada de imprimir com a pasta 1.

Um dos problemas verificados com esta pasta é a sua rápida secagem o que após sinterização à temperatura de 950°C leva a que exista uma separação entre camadas de impressão, não sendo vantajoso quando se pretende uma peça densa (*bulk*). Um dos fenómenos observados após retirar a peça impressa do forno foi a desintegração da mesma, como se pode observar na figura seguinte (figura 5.11).

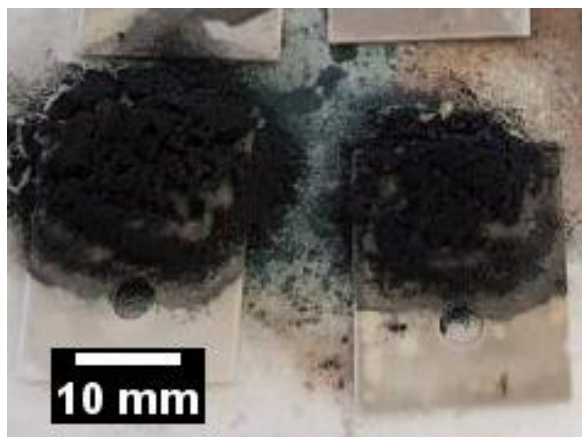


Figura 5.11 – Degradação de peça impressa com a pasta 1 devido à rampa de aquecimento.

De forma a corrigir-se este defeito, foi necessário ajustar a rampa utilizada pois era demasiado rápida, cerca de 1 h de rampa até chegar aos 950°C. Isto levava a que os componentes existentes no agente ligante saíssem rapidamente sem os grãos de pós conseguirem agregar-se, levando a que a mesma se desfizesse. A rampa ajustada (figura 5.12) teve em consideração a degradação, através de análise de termogravimetria (TGA) dos elementos do agente ligante.

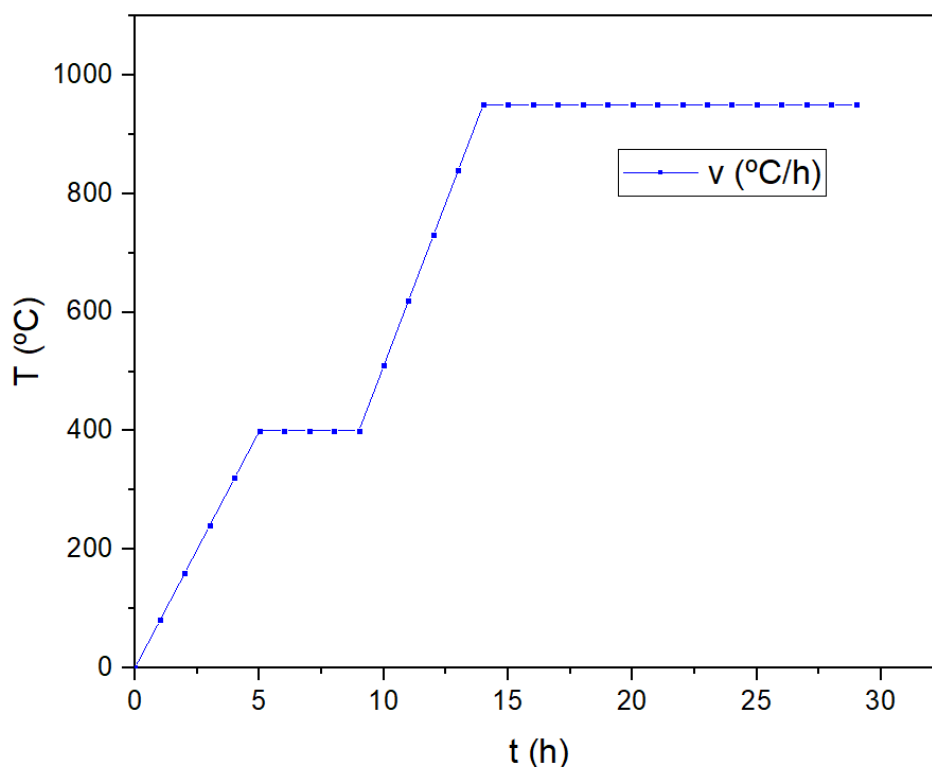


Figura 5.12 – Rampa de aquecimento utilizada para sinterização das peças impressas.

Posteriormente foi decidido incorporar um surfactante de forma a prevenir uma secagem imediata da peça impressa, levando a uma maior aderência entre camadas.

Na preparação do agente ligante, é inserido um polímero e dois solventes. De forma a dissolver o polímero, é colocado o frasco sob uma placa de aquecimento a 90°C, acelerando a dissolução do polímero. Coloca-se a quantidade de 400 μ L desta mistura por cada 1 g de pré-mistura YBCO 123, no fim adiciona-se uma quantidade diminuta de surfactante nesta pasta e mistura-se novamente.

A pasta preparada, é colocada dentro de uma seringa, estando pronta a imprimir. Colocando-se suportes impressos no êmbolo para sustentar o movimento rotacional que o punção da impressora exerce sobre a seringa.

Um dos problemas verificados em peças impressas compridas é o facto de encurvarem à medida que os solventes vão evaporando (ver figura 5.13).



Figura 5.13 – Encurvamento verificado em peças impressas da pasta número 1.

Para corrigir este problema utilizou-se temperatura como tratamento. Inicialmente testou-se a 40°C numa placa de aquecimento, sem grandes resultados. Testou-se a 100°C e 120°C, com um aumento de temperatura verificava-se um nível de encurvamento menor. A 150°C efectivamente o encurvamento é praticamente nulo.

Na figura 5.14 são apresentadas amostras impressas com esta pasta, já com a inclusão do surfactante.

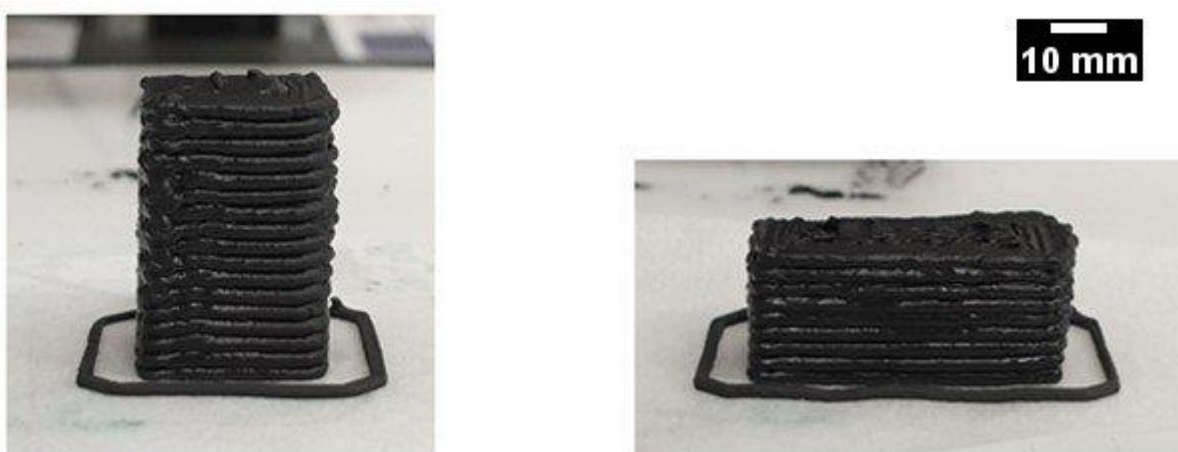


Figura 5.14 – Peças impressas com a pasta número 1 já com a inclusão do surfactante.

Na figura 5.15 são apresentados exemplos de peças de YBCO, impressas a partir da pasta número 1.



Figura 5.15 – Amostras A impressas na impressora 3D PotterMicro 8 com a pasta número 1.

5.4.2 Impressão 3D pasta número 2 (Amostra B 800, B 1100 e D)

Nesta segunda pasta foi utilizado como agente ligante, dois álcoois e um ácido relativamente inofensivo. Para a produção deste agente ligante, dependendo da altura do ano, é necessário primeiro fundir um dos álcoois por possuir um ponto de solidificação abaixo dos 24°C. Foram adicionados segundo uma determinada proporção os três elementos e adicionou-se posteriormente a uma determinada quantidade de pré-mistura YBCO, formando uma pasta susceptível de extrusão. Na figura 5.16 é apresentada uma das peças impressas utilizando esta pasta. As vantagens que possui em relação à anterior é a secagem não ser imediata e possuir um *loading* mais elevado.

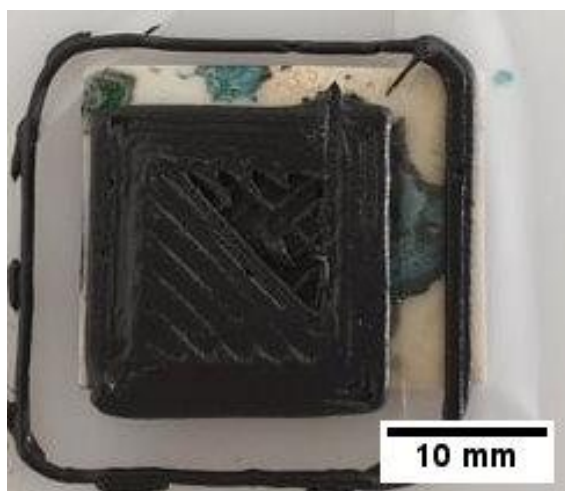


Figura 5.16 – Peça impressa com pré-mistura YBCO e um determinado agente ligante (pasta número 2).

A rampa utilizada para tratamento térmico é a mesma representada na figura 5.12.

Na produção de uma nova pasta, foi utilizado um agente ligante que forma um gel à temperatura ambiente. No entanto quando aquecido e inserido na pré-mistura mantêm as propriedades sem solidificar, mais tarde com o tratamento térmico e sinterização do YBCO este agente ligante é degradado. A pasta tem uma proporção de 220 μL deste agente ligante por cada 1 g de pré-mistura YBCO 123, no caso da formação da amostra B 1100.

A grande diferença desta pasta para a pasta número 1 é o facto de levar aproximadamente metade da quantidade de agente ligante para a mesma massa de pré-mistura, o que significa que a redução na dimensão da peça impressa é menor. No entanto verificou-se que, embora permita que a impressão corra bem, após sinterização a peça fica pouco densa e porosa (ver figura 5.17).



Figura 5.17 – Peça impressa da pasta número 2 (quando colocado 220 μL por cada 1 g de pré-mistura YBCO 123).

Para teste decidiu-se imprimir duas tiras onde numa foi retirado um dos solventes do agente ligante produzido e noutra diminuiu-se a quantidade de agente ligante colocado (sendo a nova proporção de 1 g de pré-mistura YBCO 123 para 160 μL de agente ligante e denominada Amostra B 800). Após sinterização, de acordo com a rampa da figura 5.12, ambas as peças saíram do forno sem estarem porosas, quebradiças e de fácil remoção da lâmina de alumina.

Este teste mostrou que é possível controlar a porosidade, utilizando esta pasta sem a necessidade de alterar a rampa utilizada.

No entanto a impressão de peças de maiores dimensões, com estas duas pastas com os *loadings* diferenciados, tendiam a deixar de ter o aspecto físico pretendido muito provavelmente devido ao deslizamento das camadas o que levou a procurar um novo agente ligante alterando parcialmente a constituição deste com a remoção de um dos álcoois e testando, a proporção de 266,6 μL por cada 1 g de pré-mistura YBCO (constituição da amostra D).

Na figura 5.18 são apresentadas as impressões efectuadas com esta pasta.

Amostra B 800



Amostra B 1100



Amostra D



Figura 5.18 – Amostras B 800, B 1100 e D com a variação de *loading* e de alteração da sua composição.

5.4.3 Impressão 3D pasta número 3 (Amostra C)

Para a preparação desta pasta, o pó utilizado de YBCO 123 foi sinterizado a 950°C. A utilização de YBCO permite evitar passos de tratamento térmico posterior à impressão, imprimindo-se a peça e estando pronta a utilizar, mesmo que seja exigido um tratamento térmico para melhorar propriedades já não é necessário atingir temperaturas muito elevadas porque as propriedades supercondutoras já se encontram presentes.

A inclusão de um agente ligante continua a ser necessário, neste caso um polímero e um solvente. Para a preparação deste agente ligante foi adicionado a proporção de 1 g do polímero por cada 15 ml de solvente, deixado a dissolver em frasco fechado numa placa de aquecimento a 70°C, sendo que a proporção entre pó e agente ligante é de 147,5 μL por cada 1 g de pó já incluído a utilização do surfactante, que é adicionado no final. Inicialmente foi decidido repetir-se a impressão com a pasta número 1 e número 2, a primeira revelou secar demasiado rápido o que impedia a impressão e a pasta número 2 apesar de imprimir e possuir um bom valor de *loading*, demonstrou que não apresentava propriedades supercondutoras (efeito Meissner), para além de não secar impedia o manuseamento da peça.

A impressão deste tipo de pasta revelou-se complicada, pelo facto de possuir um grão superior ao da pré-mistura. Foi necessário um maior cuidado na moagem do mesmo num almofariz de ágata, com o intuito de se obter o menor tamanho de grão possível. Foi necessário um estudo mais aprofundado para uma impressão ideal, para tal variaram-se *loadings* de mistura, conforme apresentada na figura 5.19.

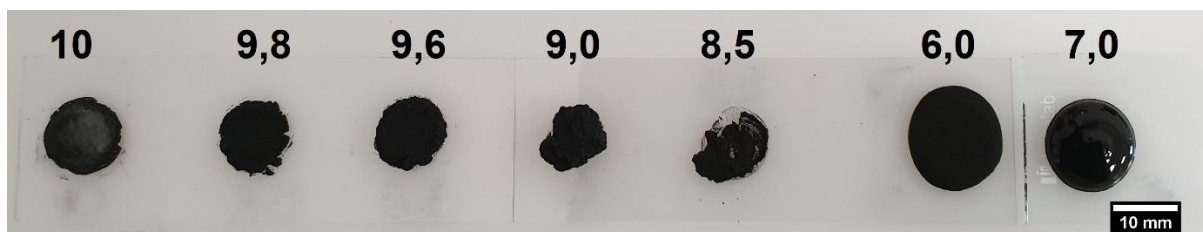


Figura 5.19 – Estudo detalhado de *loading* para esta amostra. Na parte superior é apresentado o *loading* de algumas amostras impressas neste estudo.

A secagem demasiado rápida da impressão, devido à pressão de vapor do solvente ser elevada, originou uma vez mais a necessidade de inclusão de um surfactante na pasta com o intuito de retardar este efeito.

Na figura 5.20 são apresentadas algumas peças impressas com esta pasta.

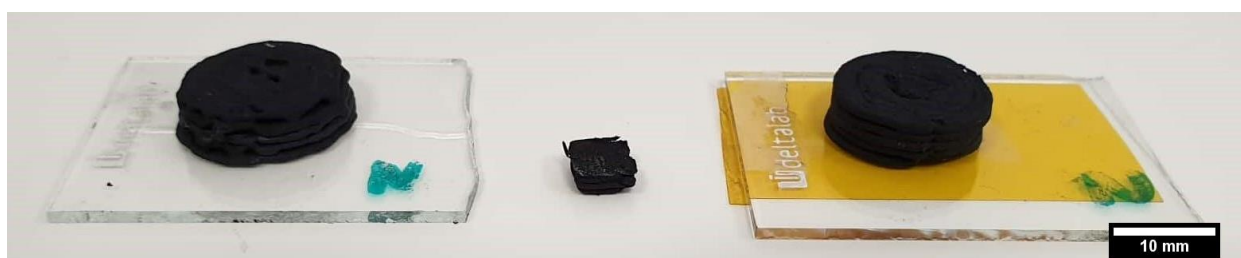


Figura 5.20 – Amostras C impressas na impressora 3D PotterBot Micro 8 através de uma seringa de 1 ml com agulha de diâmetro 1,19 mm.

Devido ao facto desta amostra ser demasiado frágil, não foi efectuada a sua caracterização eléctrica porque ao colocar os eléctrodos na superfície da peça, a mesma desfazia-se. Ao tentar soldar o eléctrodo, a cola de prata não aderiu e soltava-se juntamente com o eléctrodo.

A grande diferença existente entre cada uma das pastas é o valor de *loading*, sendo resumida na tabela 5.1 os valores dessa propriedade para cada uma das pastas estudadas, de acordo com a equação (8).

Tabela 5.1 – Resumos do *loading* de cada pasta estudada na impressão 3D de materiais supercondutores.

Amostra	<i>Loading</i> (g/mL)
Amostra A	2,44
Amostra B 800	6,25
Amostra B 1100	4,55
Amostra C	6,78
Amostra D	3,75

A amostra com *loading* mais baixo é a amostra A e com maior *loading* é a amostra C. Na prática o *loading* como já foi mencionado não tem um grande impacto no material utilizado, ou seja, não é um factor fulcral para o correcto funcionamento do supercondutor após sinterização, no entanto influencia as propriedades morfológicas dos mesmos, o que pode implicar uma pior qualidade da peça, como

será analisado mais à frente. A grande implicação que tem será a redução da peça após tratamento térmico, o que implica conjugar estes dois factores de forma a obter-se uma peça dentro da tolerância requisitada.

Na tabela 5.2 estão resumidos os valores percentuais de redução verificados após o tratamento térmico.

Tabela 5.2 – Redução percentual verificada para cada uma das pastas produzidas ao longo desta dissertação.

Amostra	Redução em x (%)	Redução em y (%)	Redução em z (%)
Amostra A	27,9	30,9	35,4
Amostra B 800	5,00	5,00	20,0
Amostra B 1100	2,68	2,68	30,9
Amostra C	2,78	2,78	-13,8
Amostra D	0	0	-7,53

De acordo com o mencionado anteriormente, a peça com maior redução, como seria de esperar, é a amostra A, verificando-se que o *loading* e a redução percentual são directamente proporcionais e dependentes.

A amostra C, tem uma redução muito ligeira em x e y, no entanto em z expande cerca de 14% o que poderá dever-se à evaporação do solvente.

Na figura 5.21 ficam alguns exemplos de impressão que podem ser efectuados com este tipo de material, tornando esta técnica muito versátil para a impressão de qualquer objecto pretendido e que mais tarde espera-se que seja apresentado em artigo, divulgando as composições das pastas e respectiva caracterização.

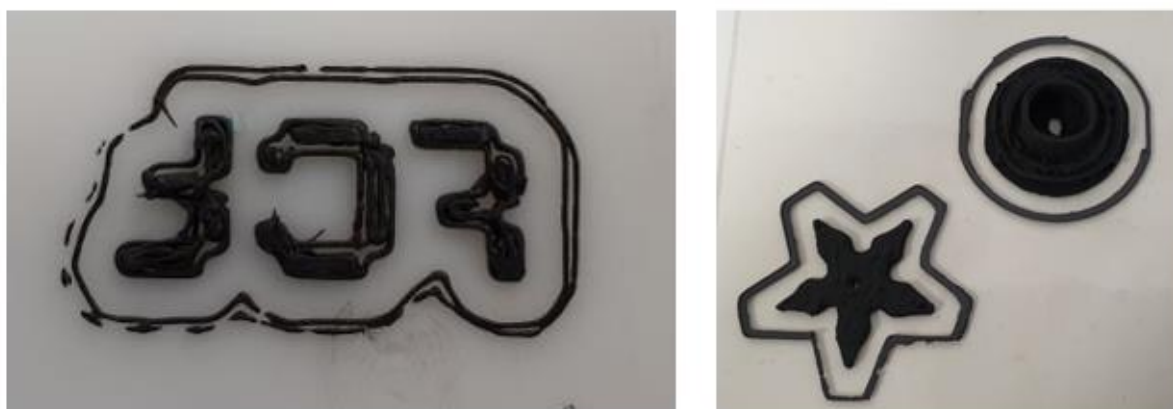


Figura 5.21 – Exemplos de impressões 3D efectuadas na 3D PotterBot Micro 8 recorrendo à técnica EFF para impressão de pré-mistura YBCO. Em representação o logótipo da FCT, uma estrela e uma turbina.

CAPÍTULO 6 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

6.1 Caracterização por DRX do YBCO

Os pós obtidos e partes de peças impressas sinterizadas foram analisadas por difracção de raios-X de forma a caracterizar as fases cristalinas presentes. Estes registos de DRX foram então comparados utilizando uma ferramenta, o *Match!* [99], com indicação das fases cristalinas presentes nas amostras alvo de análise (ver figura 6.1).

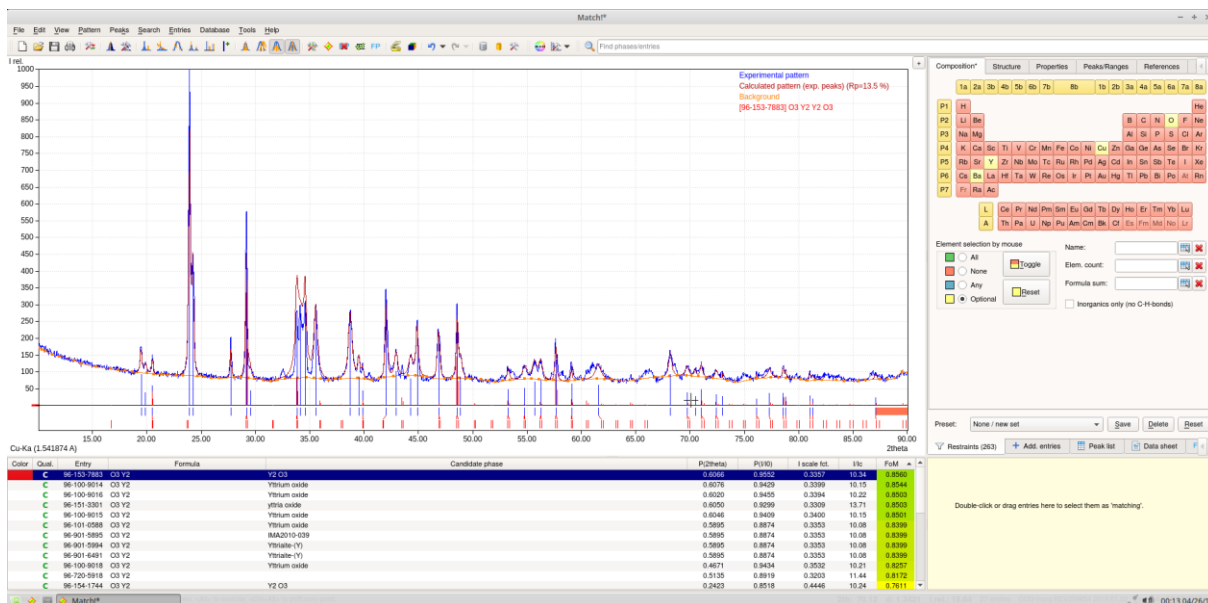


Figura 6.1 – Exemplo de um padrão de difracção da amostra de YBCO para análise na ferramenta “Match!”.

Diferentes planos de rede estão em ângulos de difracção distintos, variações de intensidade do sinal detectado ocorrem de acordo com a estrutura do cristal e do grupo de fases presentes, mas também de acordo com a quantidade de material analisado. Cada fase reproduz um padrão característico que permite a sua identificação. A técnica de DRX é portanto utilizada para identificar as fases (análise qualitativa) e a para determinar a quantidade presente (análise quantitativa) [100].

6.1.1 Análise da mistura YBCO 111 através da técnica de DRX

Na primeira fase de experiências, foram sinterizadas amostras às temperaturas de 650°C, 750°C, 850°C e 950°C produzidas a partir de uma mistura de óxidos que formam o YBCO 111. No total foram produzidas 25 amostras onde se variou o processo de reacção no estado sólido, ou seja, em almofariz e moinho de bolas.

Todas as amostras produzidas foram sinterizadas por um período de 15 h nas quatro temperaturas indicadas. Na figura 6.2 estão representados os difractogramas das amostras produzidas em almofariz e sinterizadas a cada uma das 4 temperaturas estudadas, com a indicação das respectivas fases. Ao

observar-se esta figura os picos de DRX dizem respeito em grande maioria aos reagentes utilizados na produção do YBCO, nomeadamente o Y_2O_3 , BaCO_3 e o CuO sem a presença da fase ortorrômbica que diz respeito ao YBCO 123 após sinterização até à temperatura de 850°C . Mesmo a 950°C , o pico principal não diz respeito ao YBCO 123, o que é de esperar visto respeitar a estequiometria 111 e não a 123, sendo que também continuam a existir uma grande quantidade de fases secundárias associadas aos reagentes iniciais.

Apesar do YBCO ser o 111, pode-se constatar na figura 6.2 a 950°C existe formação da fase referente ao YBCO 123 nomeadamente o pico $2\theta \approx 31^\circ$ e $\approx 55^\circ$.

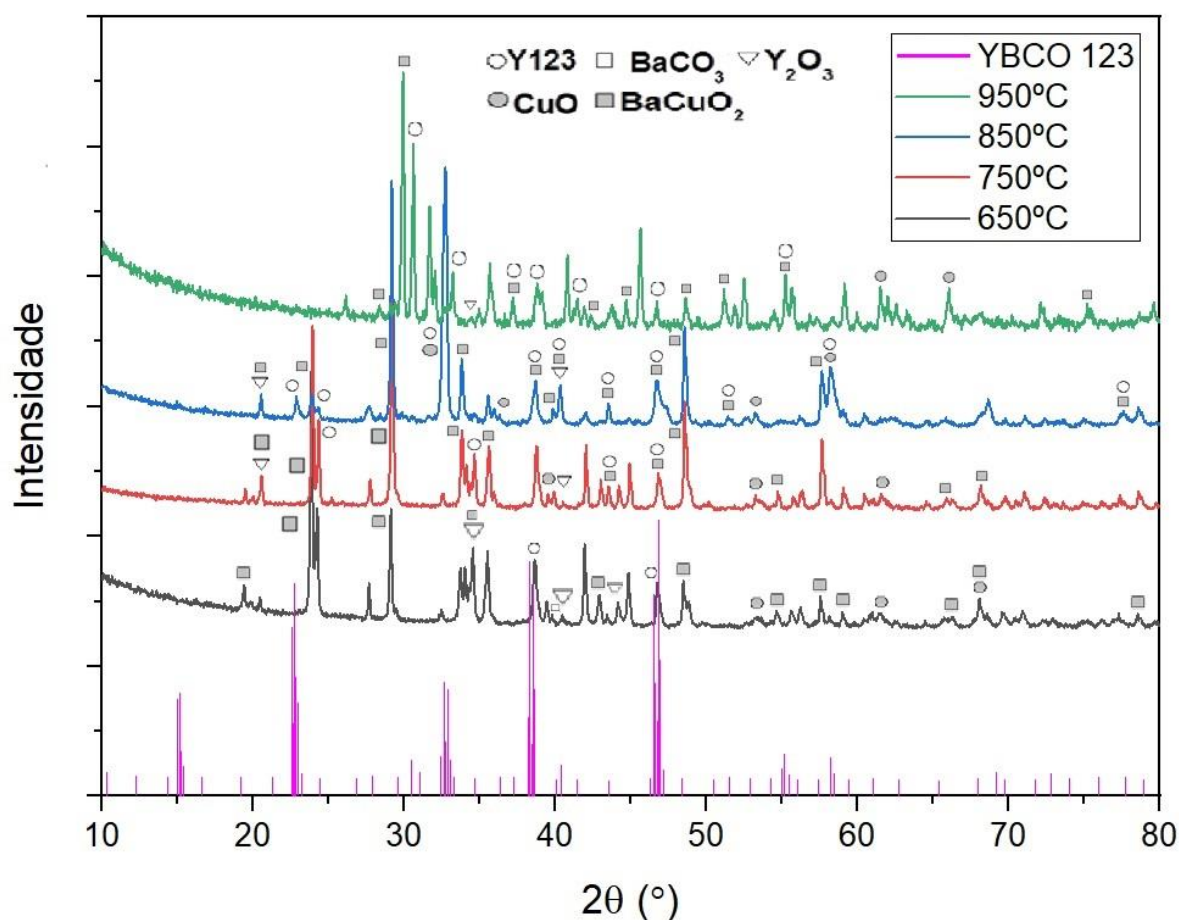


Figura 6.2 – Espectro DRX do pó produzido em almofariz e sinterizado a 650°C , 750°C , 850°C e 950°C durante 15 h. As fases presentes e indicadas são: (triângulo invertido) Y_2O_3 , (círculo preenchido) CuO , (quadrado branco) BaCO_3 , (quadrado cinzento) BaCuO_2 e (círculo não preenchido) YBCO 123 [101].

Analisando a figura 6.3, onde uma amostra foi produzida em almofariz e a segunda num moinho de bolas com adição de etanol verifica-se que os principais picos dos difractogramas não correspondem à fase de YBCO após sinterização a 950°C . No entanto observando a amostra produzida num moinho de bolas e utilizando etanol para facilitar a mistura, é fácil comprovar que a maioria dos picos corresponde à presença de YBCO 123, enquanto na amostra produzida em almofariz apenas os picos de menor intensidade são indicativos da presença de YBCO 123, isto deve-se a uma estequiometria distinta e provavelmente a possíveis contaminações presentes no almofariz.

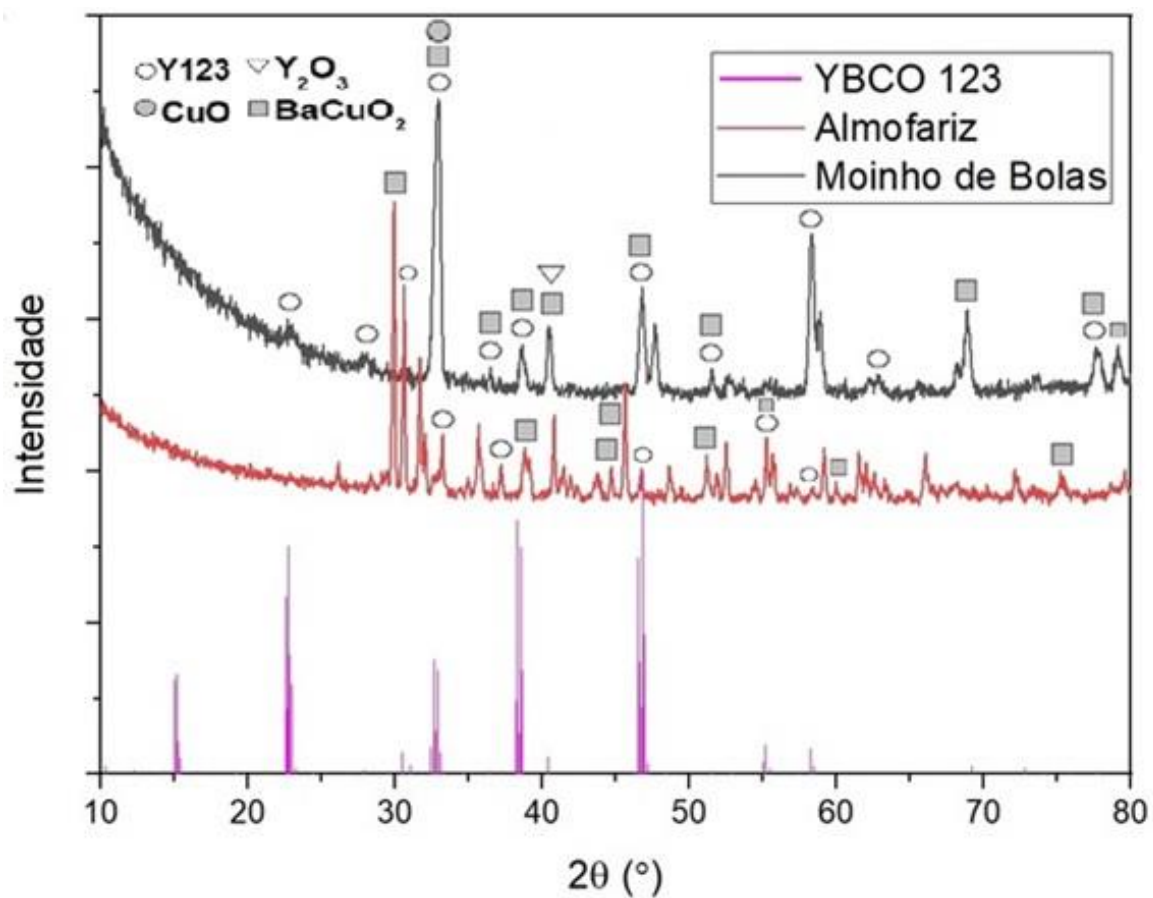


Figura 6.3 – Espectro DRX do pó sinterizado a 950°C, produzido uma amostra em almofariz e outra num moinho de bolas com recurso a etanol. As fases presentes e indicadas são: (triângulo invertido) Y_2O_3 , (círculo preenchido) CuO , (quadrado preenchido) $BaCuO_2$ e (círculo não preenchido) YBCO 123 [101].

6.1.2 Análise da mistura YBCO 123 através da técnica de DRX

A mistura YBCO 123 em pó e em peças impressas foi analisado, para determinar as fases cristalinas e os planos cristalográficos presentes nas amostras analisadas.

Na figura 6.4 é apresentado o espectro de DRX da mistura de reagentes que formam o YBCO 123.

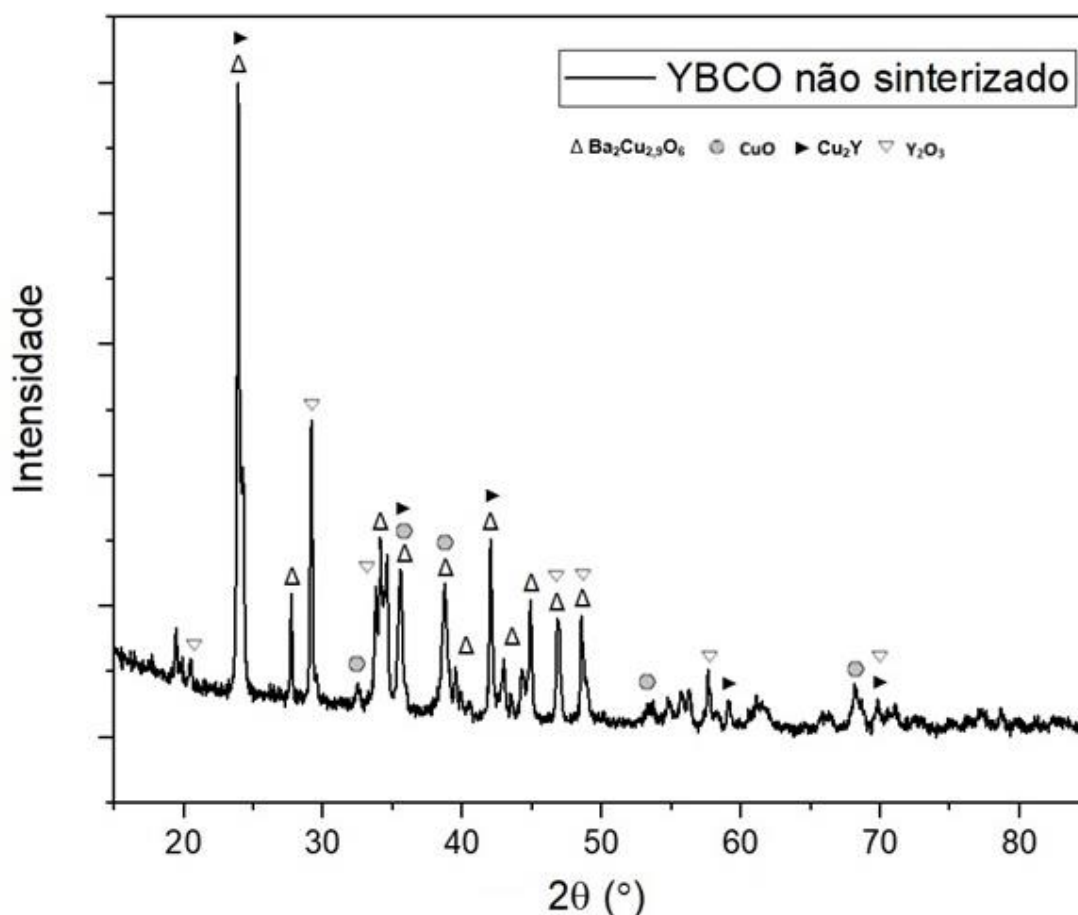


Figura 6.4 – Espectro DRX do pó da mistura de reagentes que formam YBCO 123 por reacção no estado sólido antes da sinterização. As fases presentes e indicadas são: (triângulo) $\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.9}\text{O}_6$, (círculo preenchido) CuO , (triângulo preenchido lateral) Cu_2Y e (triângulo invertido) Y_2O_3 .

Do resultado obtido (figura 6.4), conclui-se que a fase predominante é a $\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.9}\text{O}_6$, fase esta correspondente à estrutura ortorrômbica do YBCO 123 que está associada às cadeias de CuO que se formam [102] correspondendo à supercondutividade. Outras fases como a tenorite (CuO), o Y_2O_3 e Cu_2Y encontram-se presentes, significado que a reacção dos reagentes foi incompleta e também a factores que estão subjacentes como a falta de oxigénio no forno que pode ocorrer durante a sinterização, temperatura inferior à ideal e duração insuficiente de aquecimento.

Na figura 6.5 é apresentado o espectro de DRX mas da mistura YBCO 123 sinterizada a 950°C durante 15 h.

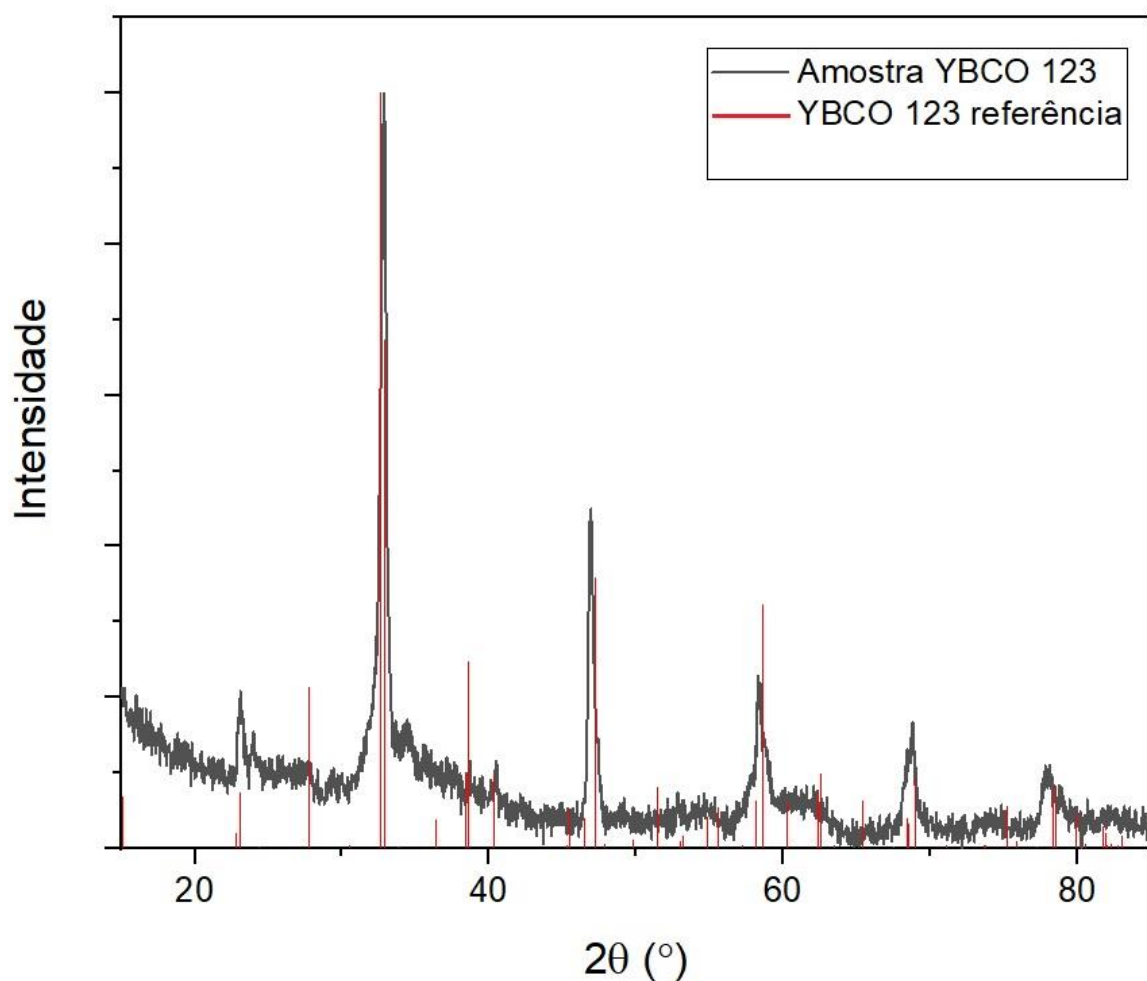


Figura 6.5 – Espectro DRX do pó YBCO 123 moído uma vez após o processo de sinterização. Fase presente é o YBCO 123.

Da figura 6.5 é possível então verificar que os picos principais do espectro dizem respeito à fase do YBCO 123, podendo-se afirmar que de facto existe a formação da fase supercondutora YBCO 123. Com os picos principais a surgirem em $2\theta = 32,9^\circ$, $46,9^\circ$, $58,3^\circ$, $68,7^\circ$ e 78° correspondendo respectivamente aos planos de difracção (103), (005), (020), (115) e (220).

Para além da análise dos pós, também foi realizado o estudo às pastas produzidas de YBCO 123, de forma a verificar se posteriormente ao processo de sinterização, o YBCO 123 encontra-se presente. Na figura 6.6 é apresentado o gráfico do espectro DRX com as fases presentes nas peças sinterizadas.

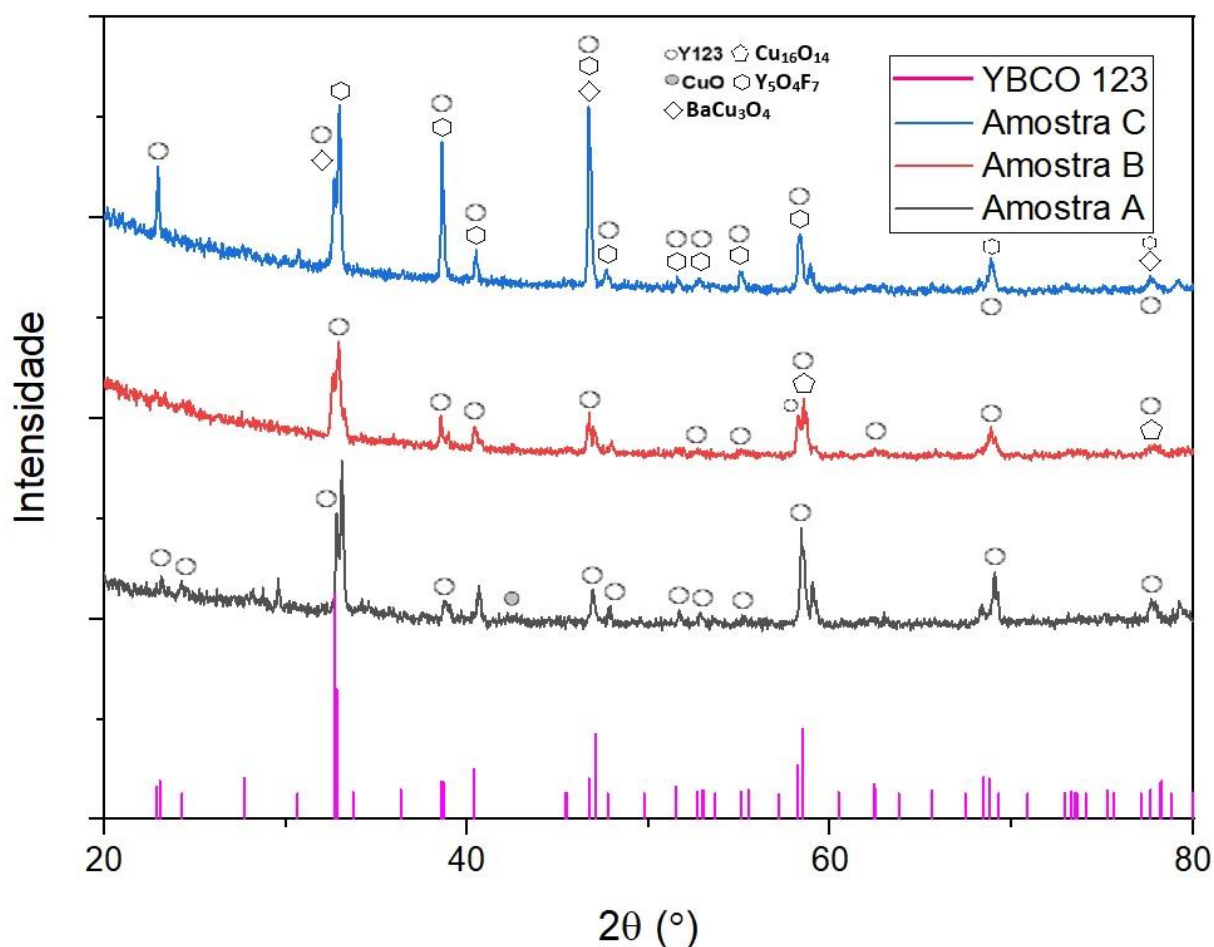


Figura 6.6 – Fases presentes nas amostras A, B e C sinterizadas a 950°C durante 15 h. As fases presentes e indicadas: (círculo não preenchido) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, (pentágono) $\text{Cu}_{16}\text{O}_{14}$, (círculo preenchido) CuO , (hexágono) $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$ e (losango) BaCu_3O_4 .

Da figura 6.6 pode-se concluir que a fase predominante é a do YBCO 123, existindo algumas fases parasitas, no caso da amostra A com algum aparecimento de cobre. Na amostra B aparece alguma paramelaconite. A paramelaconite é um óxido de cobre com déficit de oxigénio de estrutura tetragonal, o seu arranjo atómico é muito idêntico ao da tenorite [103], resquícios dos reagentes. Por último, a amostra C é a que apresenta mais fases para além da fase YBCO 123, sendo esta predominante, apresenta uma fase de Vernier ($\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$) [104]. Estas fases são ortorrômbricas e o seu aparecimento pode dever-se ao veículo utilizado para impressão desta pasta. Para além desta fase, na amostra ocorreu o aparecimento de uma fase satélite, BaCu_3O_4 , sendo um oxocuprato alcalino, que se sobrepõe à fase principal de YBCO 123 muito comum em peças *bulk* [105]. O aparecimento destas fases para além do YBCO 123 na amostra C é devido ao facto de não ter sofrido um tratamento térmico que possibilita a degradação dos elementos constituintes do agente ligante, no entanto mais à frente será apresentado que de facto esta em nada influencia as propriedades supercondutoras da amostra.

Os planos cristalográficos das peças impressas e sinterizadas a 950°C durante 15 h estão representados na figura 6.7, esta temperatura de sinterização e tempo foi igual para as 3 amostras.

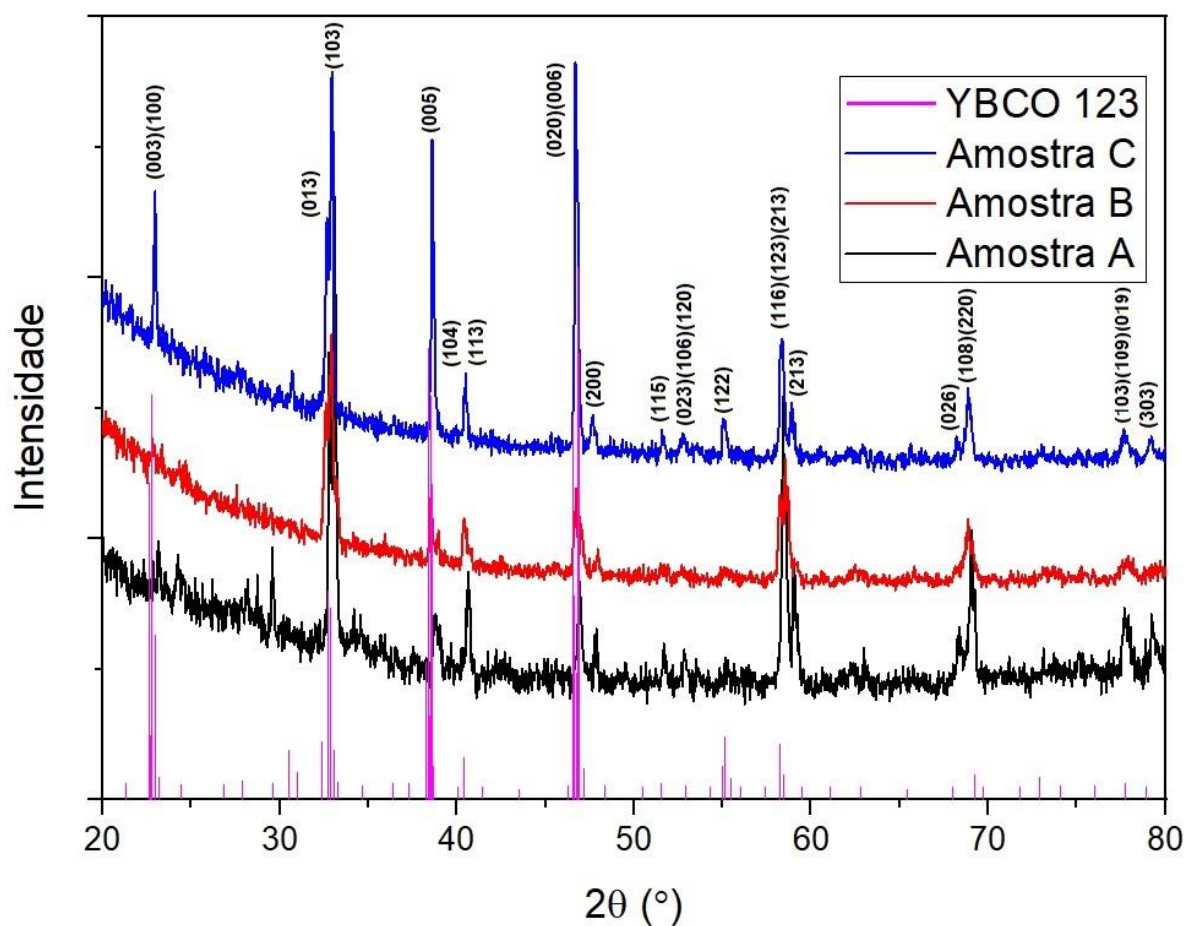


Figura 6.7 – Espectro DRX com os planos cristalográficos das amostras impressas e sinterizadas a 950°C durante 15 h, variando-se apenas a constituição das mesmas [24].

Os picos característicos da estrutura ortorrômica, (103), (013) e (116) aparecem no padrão de difracção. Os picos apresentam elevada intensidade e a ausência de outros picos, significa a presença não significativa de impurezas e a elevada intensidade dos picos uma boa cristalinidade das amostras de YBCO 123 impressas [24]. Os YBCO (003) e (100) são os únicos a aparecer na amostra C, motivado por ser a única amostra onde existiu um processo distinto de impressão, com a utilização do YBCO já sinterizado. Outro destaque também para a presença dos planos de difracção (006) e (020) que apresentam um aumento da intensidade deste pico na amostra C, o que poderá dever-se a um crescimento epitaxial na direcção-c e um crescimento de cristalites na direcção-b, respectivamente [106].

Numa parte de uma amostra D realizou-se também análise de DRX, no entanto das duas tentativas de análise não se verificou o aparecimento da fase de YBCO 123, como apresentado no anexo 1.

6.2 Análise por microscopia electrónica de varrimento

6.2.1 Análise do YBCO 123

Através da técnica de SEM (*Scanning Electron Microscope*) foi possível observar tanto a topografia como as dimensões médias dos grãos presentes na amostra de YBCO 123 após sinterização a 950°C. A superfície não sofreu qualquer tratamento prévio à análise SEM.

Na figura 6.8 é apresentada uma imagem SEM de YBCO 123 sinterizado a 950°C durante 15 h e moído após sinterização. Observando o EDS (*Energy Dispersive System*) juntamente com a imagem SEM pode-se concluir que na zona seleccionada da imagem estamos na presença de YBCO com a estequiometria próxima da 1:2:3. O grão em questão possui uma dimensão máxima de 33 µm, medido com o software *ImageJ*.

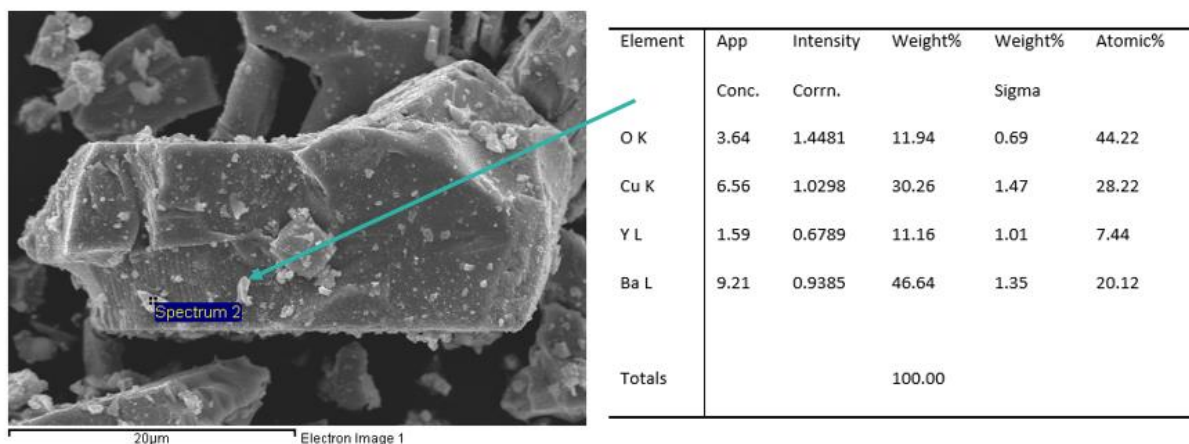


Figura 6.8 – Imagem SEM com o respectivo EDS de uma zona de uma amostra de YBCO 123 sinterizado a 950°C durante 15 h. Ampliação 1600X.

Analisando a totalidade da imagem SEM anterior em questão, observa-se que no geral a amostra apresenta heterogeneidade, com uma dispersão em termos do formato e tamanho dos grãos. Existem zonas com aglomerados de grãos mais finos, indicativo que poderá não ter existido uma reacção total na sinterização (ver figura 6.9) [107] [49].

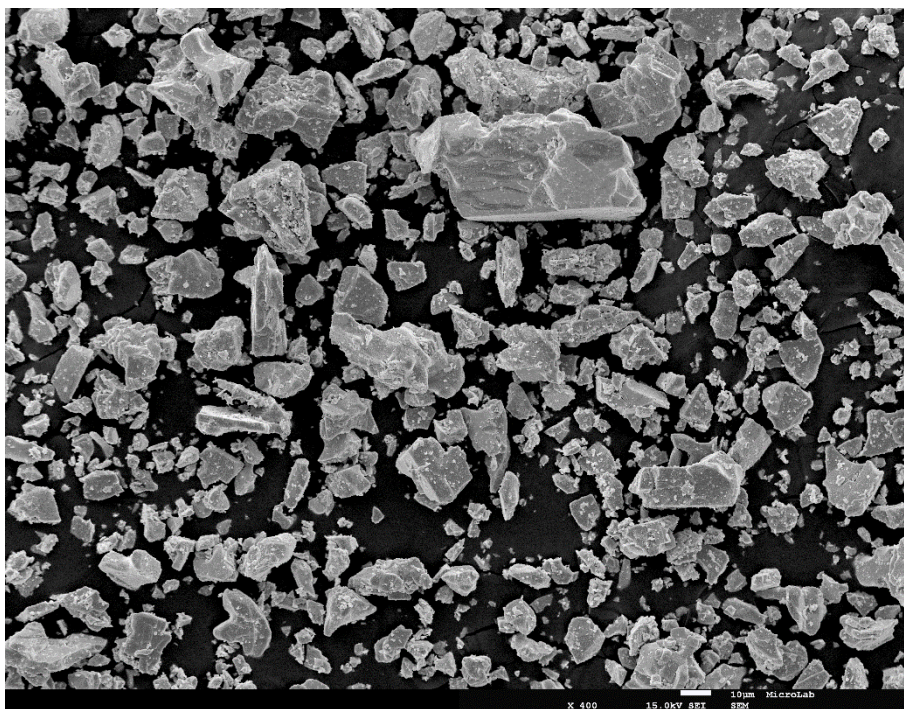
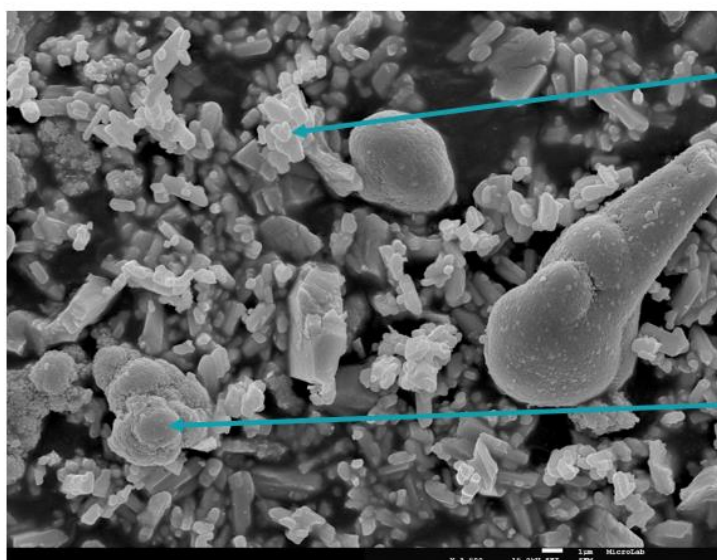


Figura 6.9 – Imagem SEM da mesma amostra referida na figura 6.8. Ampliação 400X.

Foi também analisada uma amostra da mistura de reagentes que formam o YBCO 123 (pré-mistura), de forma a observar a existência de óxido de ítrio, carbonato de bário e óxido de cobre através de EDS, presentes na figura 6.10. O grão indicativo da presença de óxido de cobre na mistura possui uma dimensão máxima de 7 µm (com recurso ao *ImageJ*).



Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	0.85	1.0123	4.65	1.61	15.75
O K	8.38	1.8509	24.95	1.06	63.41
Ba L	11.83	0.9267	70.40	1.55	20.84
Totals			100.00		

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	7.73	1.5720	20.85	1.19	51.14
Cu K	17.40	0.9319	79.15	1.19	48.86
Totals			100.00		

Figura 6.10 – Imagem SEM com o respectivo EDS de uma pequena amostra da mistura de reagentes que formam o YBCO 123 sem sofrer sinterização, para o óxido de cobre e carbonato de bário. Ampliação 3500X.

Da figura 6.10, ao analisar o EDS do carbonato de bário, BaCO_3 , a análise quantitativa confirma a proporção 1:1:3 para este elemento. Assim como para o óxido de cobre, CuO , uma proporção 1:1 na mesma figura.

6.2.2 Análise das peças de YBCO impressas

Ao analisar uma imagem SEM com o respectivo EDS de uma amostra de impressão 3D (amostra A sem a inclusão do surfactante) efectivamente existe a formação do material supercondutor YBCO, na estequiometria desejada 1:2:3, mesmo em regiões diferentes da amostra como se pode observar na figura 6.11. O grão que se encontra no canto inferior direito da imagem SEM possui uma dimensão máxima de 1,6 μm (com recurso ao *ImageJ*).

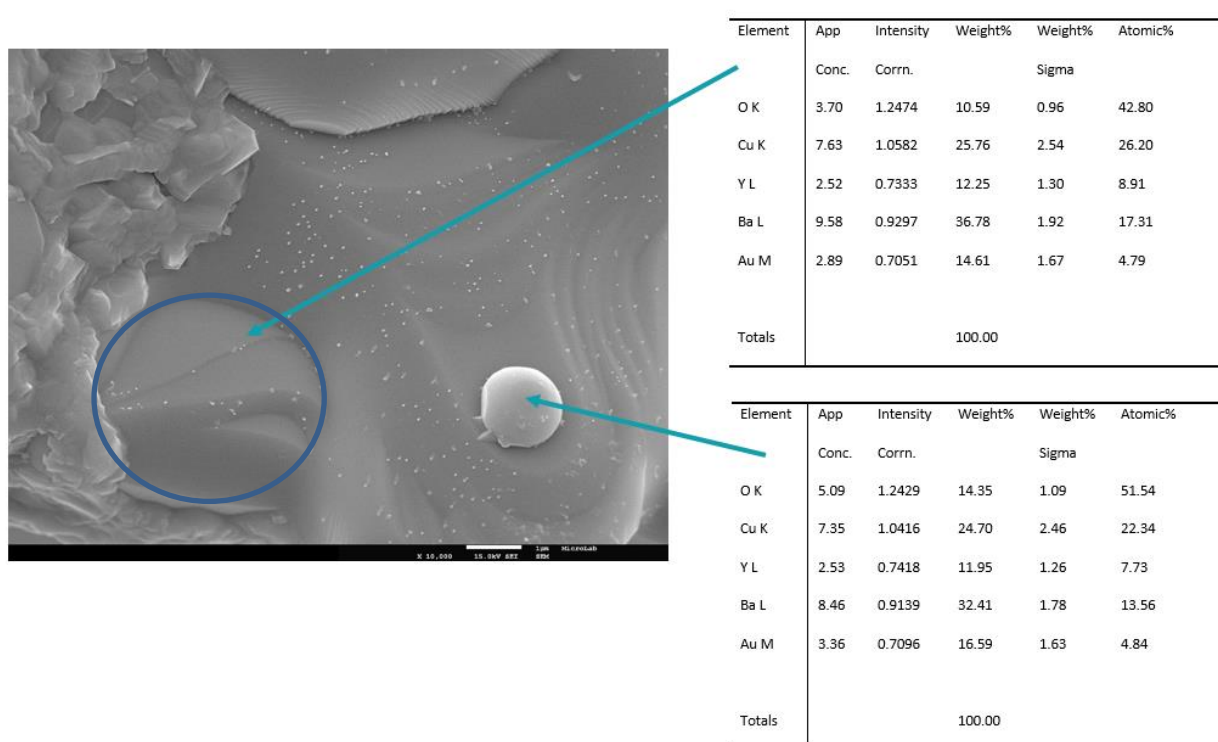


Figura 6.11 – Imagem SEM com o respectivo EDS de uma pequena amostra impressa (Amostra A sem surfactante) de YBCO 123 sinterizado a 950°C durante 15 h. Ampliação 10 000X.

Todas as amostras possuem uma estrutura granular com grãos uniaxiais, sendo típico para cupratos supercondutores preparados a partir da técnica de reacção no estado sólido [108].

6.3 Análise por calorimetria diferencial de varrimento e termogravimetria do YBCO 123

A técnica de termogravimetria (TGA) é uma técnica onde são medidas as variações de massa em função da temperatura e do tempo, sendo realizada por um analisador termogravimétrico. A técnica de termogravimetria é muito utilizada na investigação de vários materiais, de forma a se estudar a sua estabilidade térmica [109]. Para este estudo é necessário uma balança de elevada precisão e um forno

programado para uma subida linear de temperatura com o tempo, essenciais para estudar os fenómenos físicos e químicos que ocorrem, à excepção das transições cristalinas, fusão e reacções no estado sólido em que não exista mudança de massa [110].

Na figura 6.12 é apresentada uma imagem da vista de corte do equipamento, com indicação da parte do forno onde é colocada a amostra e o sistema de medição da diferença de massa.

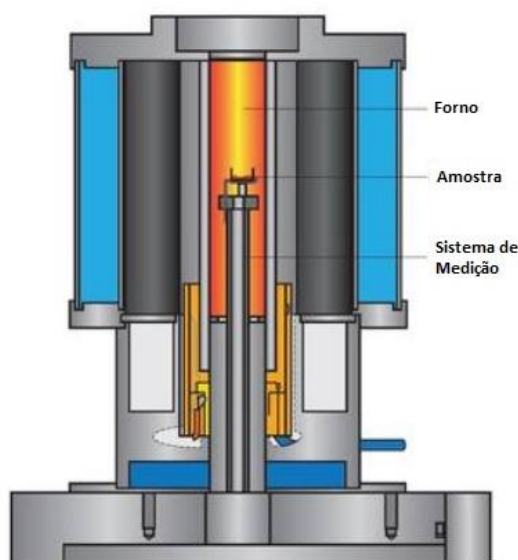


Figura 6.12 – Vista de corte de um analisador termogravimétrico (TGA) [111].

Na técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), mede-se a quantidade de energia calorífica trocada entre a amostra e o meio envolvente comparativamente com um material de referência e associado a transições nos materiais em função da variação de temperatura [112] [113].

A combinação entre as duas técnicas permite reconhecer se uma mudança de energia é associada a uma mudança de massa ou se é devida a uma mudança de fase [112]. Quando um material está numa transição física de estado como fusão, na transição cristalina ou quando reage quimicamente, o calor é absorvido ou libertado [113].

A análise de TGA e DSC foi realizada em amostras de pré-mistura YBCO na proporção 1:2:3 onde se variou a velocidade da rampa de aquecimento, uma de 5 K/min e outra de 15 K/min até chegar a uma temperatura estabelecida de 950°C. Analisando o TGA obtido (figura 6.13) para a rampa de 5 K/min, existe uma perda de massa na ordem dos 13%, devido à reacção química que ocorre na transformação do carbonato de bário em óxido de bário com a libertação de CO₂.

O valor obtido de 13% aproxima-se do calculado teoricamente, a partir da equação estequiométrica (3). Por exemplo, para se obter 5 g de YBCO 123 será necessário misturar 5,8 g de reagentes (0,88 g de Y₂O₃, 3,1 g de BaCO₃ e 1,9 de CuO), obtendo-se:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{1 - \text{YBCO pretendido (g)}}{\text{soma da massa dos reagentes (g)}} \times 100 = \frac{1 - 5}{5,8} \times 100 \approx 14 \% \quad (9)$$

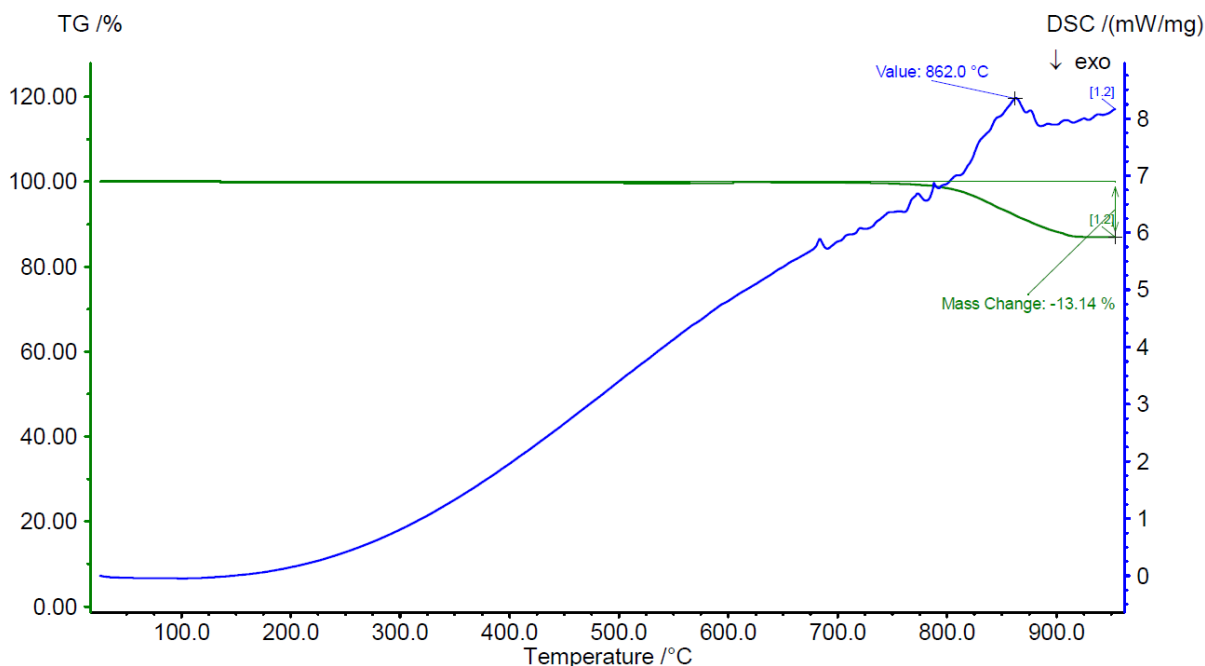


Figura 6.13 – DSC e TGA do YBCO 1:2:3 para uma rampa de 5 K/min.

Analisando o gráfico TGA (curva verde) da figura 6.13, existe uma degradação da mistura de reagentes, que ocorre a partir de $T_i = 792^\circ\text{C}$ e termina em $T_f = 913^\circ\text{C}$, com uma estabilização a partir desta temperatura. Da curva azul (DSC) observa-se que existe uma reacção exotérmica no pico $T = 862^\circ\text{C}$, exactamente quando ocorre a degradação da massa e onde é iniciada a sinterização do material. Da curva DSC para uma rampa de 5 K/min não é perceptível observar que fenómenos físicos ocorrem antes deste pico, no entanto através da estabilização da curva TGA nos 950°C verifica-se que de facto terminou a transformação dos reagentes em YBCO 123.

Para estudar a influência da rampa de aquecimento, levou-se uma amostra de pré-mistura YBCO a uma rampa de 15 K/min (figura 6.14). Como a velocidade da rampa é três vezes superior, não ocorreu a degradação total da massa com a transformação dos reagentes em YBCO, que foi apenas de 10,6 %. Iniciando-se esta degradação em $T_i = 791^\circ\text{C}$. Do gráfico DSC, no entanto, observam-se três picos endotérmicos, em $T = 836^\circ\text{C}$, 918°C e 929°C . O primeiro pico endotérmico ocorre em $T = 836^\circ\text{C}$, antes de ocorrer a perda de massa ($T_{on} = 848^\circ\text{C}$) o que significa que existe uma mudança de fase ou uma reacção química associada ao carbonato de bário [114].

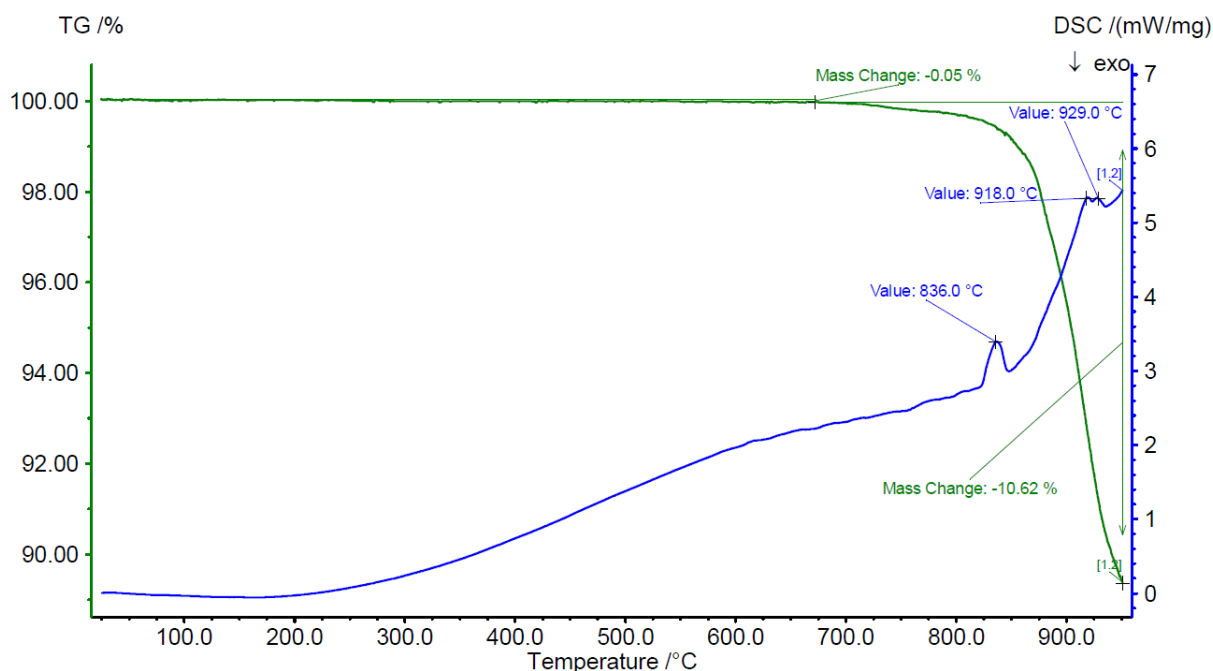


Figura 6.14 – DSC e TGA do YBCO 1:2:3 para uma rampa de 15 K/min.

Da curva TGA do gráfico da figura 6.14 observa-se o início da perda de massa a partir de $T_i = 869^\circ\text{C}$.

Ambas as amostras foram sujeitas a uma temperatura pré-definida de 950°C , até à qual a experiência decorreu. A grande diferença entre ambas as análises foi a velocidade da rampa utilizada, sendo uma de 5K/min e outra de 15 K/min. Na primeira ocorreu a reacção total porque foi um processo mais prolongado e a perda de massa foi de 13%, aproximando-se da perda de massa teoricamente calculado (14%). Com esta análise térmica verifica-se ser necessário uma rampa lenta de forma a transformar os reagentes em YBCO, com a menor quantidade possível de elementos residuais e que de facto a temperatura de sinterização que garante uma total transformação de fase é superior a 920° , daí ter-se utilizado 950°C .

6.4 Caracterização eléctrica

6.4.1 Resistividade em função da temperatura

O efeito de Hall, descoberto em 1879 por Edwin Hall, explica que quando aplicado um campo magnético perpendicular ao fluxo de corrente que flui na amostra, gera-se um campo eléctrico perpendicular tanto à corrente como ao campo magnético, sendo directamente proporcional ao produto da densidade de corrente pela indução magnética [115]. Na figura 6.15, é explicado este efeito.

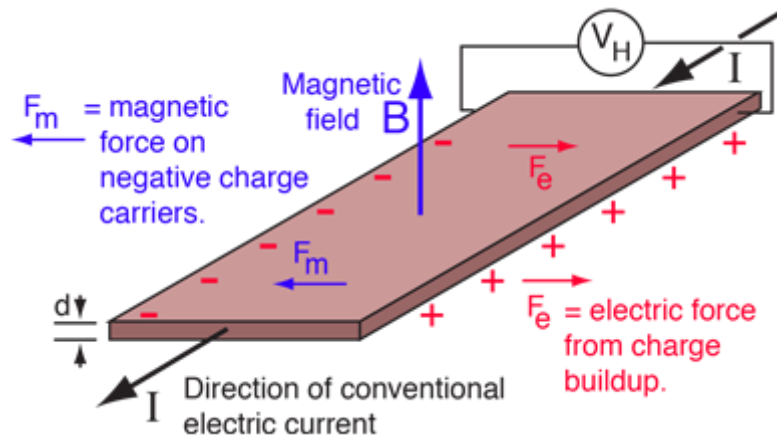


Figura 6.15 – Efeito de Hall, com V_H a ser a tensão de Hall e d a espessura da peça [116].

Esta medida é efectuada num equipamento de efeito de Hall utilizando azoto líquido para arrefecimento abaixo da temperatura ambiente, de forma a estudar a resistividade em função da temperatura. Na figura 6.16 é apresentado o equipamento utilizado para este estudo de efeito de Hall em filmes finos, o que não sendo o mais indicado porque as amostras impressas têm um volume grande, permitirá ter uma ideia se é possível avaliar a resistividade superficial da amostra em função da temperatura.



Figura 6.16 – Equipamento de Efeito de Hall utilizado.

Na figura 6.17 é apresentado em detalhe a zona de colocação da amostra a ser estudada, sendo a amostra analisada na zona superficial em 4 pontos de contacto, mostrando que este sistema de efeito de Hall se adequa melhor a filmes finos do que propriamente a peças de maior espessura, nomeadamente *bulk*.

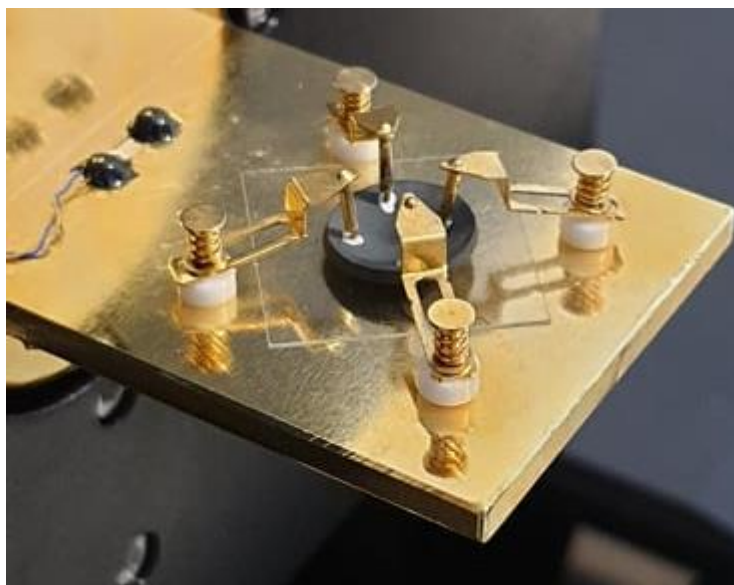


Figura 6.17 – Colocação da amostra de YBCO para análise de efeito de Hall.

Foi estudada uma peça impressa (amostra A) com espessura reduzida (cerca de 1 mm) e 2 pellets com espessura de 1,1 mm, apenas prensadas (uma produzida em almofariz de ágata e outra num moinho de café) com 3,25 t (ver equação (7)) e posteriormente sinterizadas a 950°C durante 15 h. Os resultados obtidos não são consistentes, não permitindo avaliar a variação da resistividade em função da temperatura, conforme o que se apresenta no anexo 2.

Deste modo, decidiu-se realizar o estudo medindo a resistência obtida através de curvas IV, para diferentes temperaturas, controlando a temperatura com um termopar colocado na amostra. Este estudo foi realizado entre 93 K e 283 K, aplicando-se uma corrente entre 1 e 6 A através de uma fonte de tensão, registrando-se os valores de tensão através de um multímetro. Na figura 6.18 é apresentada a montagem experimental para esta experiência.

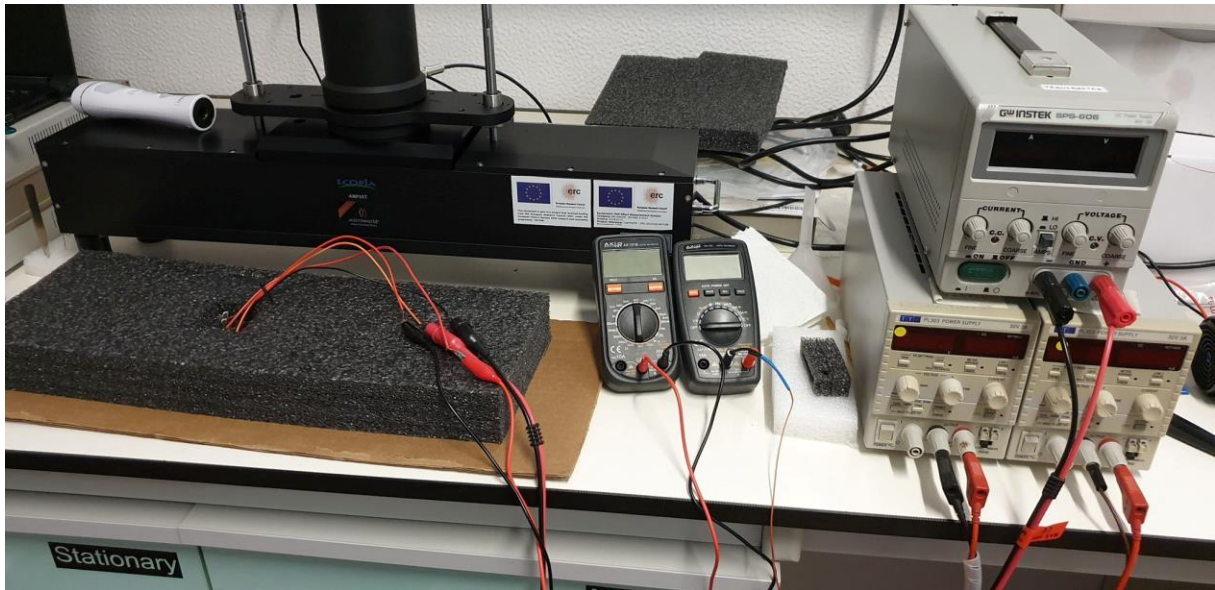


Figura 6.18 – Montagem experimental para a medição da tensão em função da temperatura e corrente. Peça colocada numa zona específica do suporte de esferovite para colocação do azoto líquido.

Através do valor de corrente (A) injectada e o valor da tensão (V) obtido para essa corrente, é possível calcular a resistência do material com a equação (10):

$$R (\Omega) = \frac{V}{I} \quad (10)$$

Com o valor da resistência para cada corrente aplicada, calcula-se a resistividade do material supercondutor para cada valor de corrente e temperatura. Sabendo a secção (S) e o comprimento da peça (l):

$$\rho (\Omega \cdot m) = \frac{R \times S (m^2)}{l (m)} \quad (11)$$

Foram testadas quatro amostras, com os eléctrodos dispostos de forma superficial nas amostras de YBCO impressas. Verificou-se que as amostras A e D apresentam os melhores resultados, na zona perto da transição para a supercondutividade existe um decréscimo da resistividade em função da temperatura. Na figura 6.19 é apresentado o gráfico da resistividade em função da temperatura para um determinado valor de corrente aplicado na amostra A com os eléctrodos colocados de forma superficial.

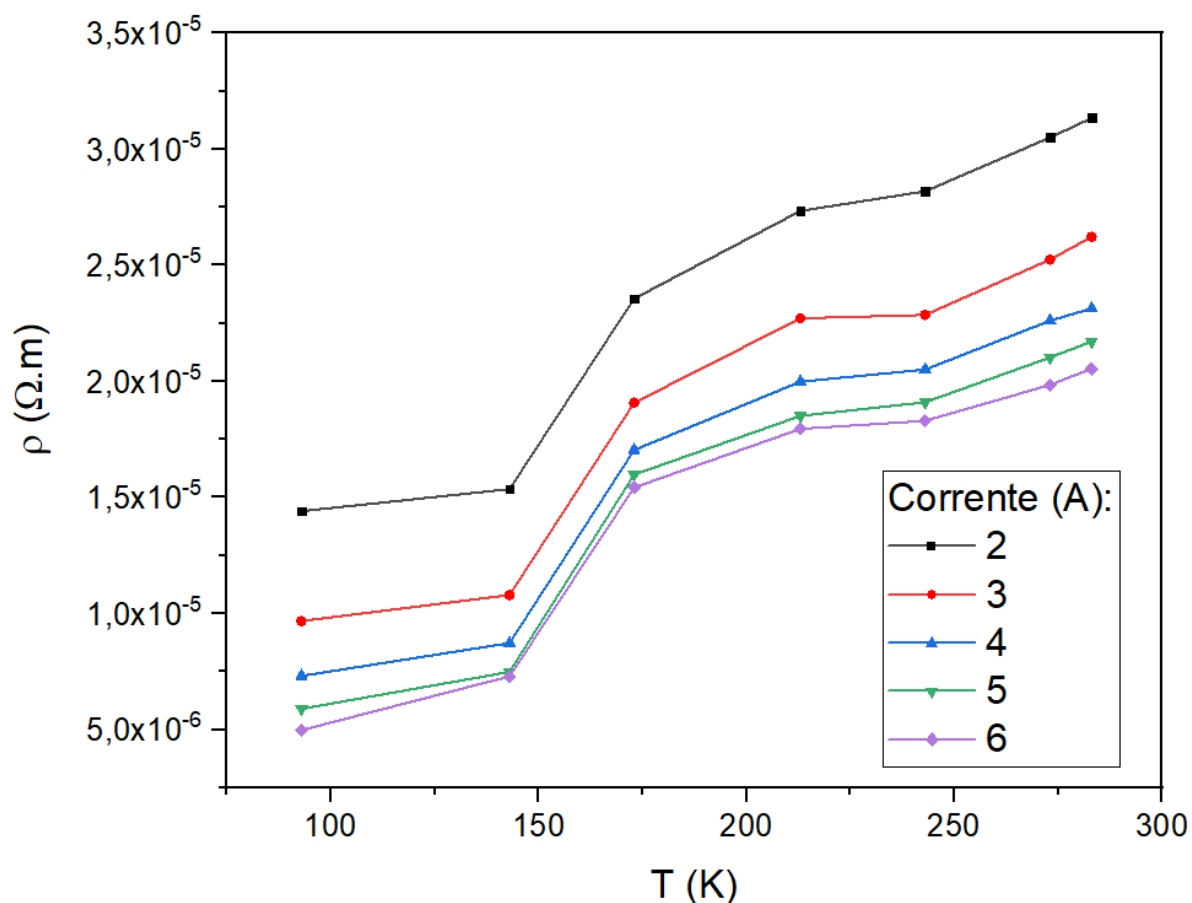


Figura 6.19 – Gráfico da resistividade vs temperatura para a amostra A sinterizada a 950°C durante 15 h, variando-se a corrente aplicada entre os terminais que distam 4,16 cm.

Nas duas amostras B, onde foi variado o *loading* na produção da pasta antes da impressão, observa-se que o comportamento das mesmas com a temperatura e corrente não é idêntico para cada valor de corrente aplicada, levando a pensar que os contactos na amostra não estão bons (ver anexo 2). Na amostra D foi possível determinar a resistividade, verificando-se que esta diminui com a diminuição da temperatura, no entanto há uma grande disparidade de valores de resistividade para os diferentes valores de corrente (figura 6.20).

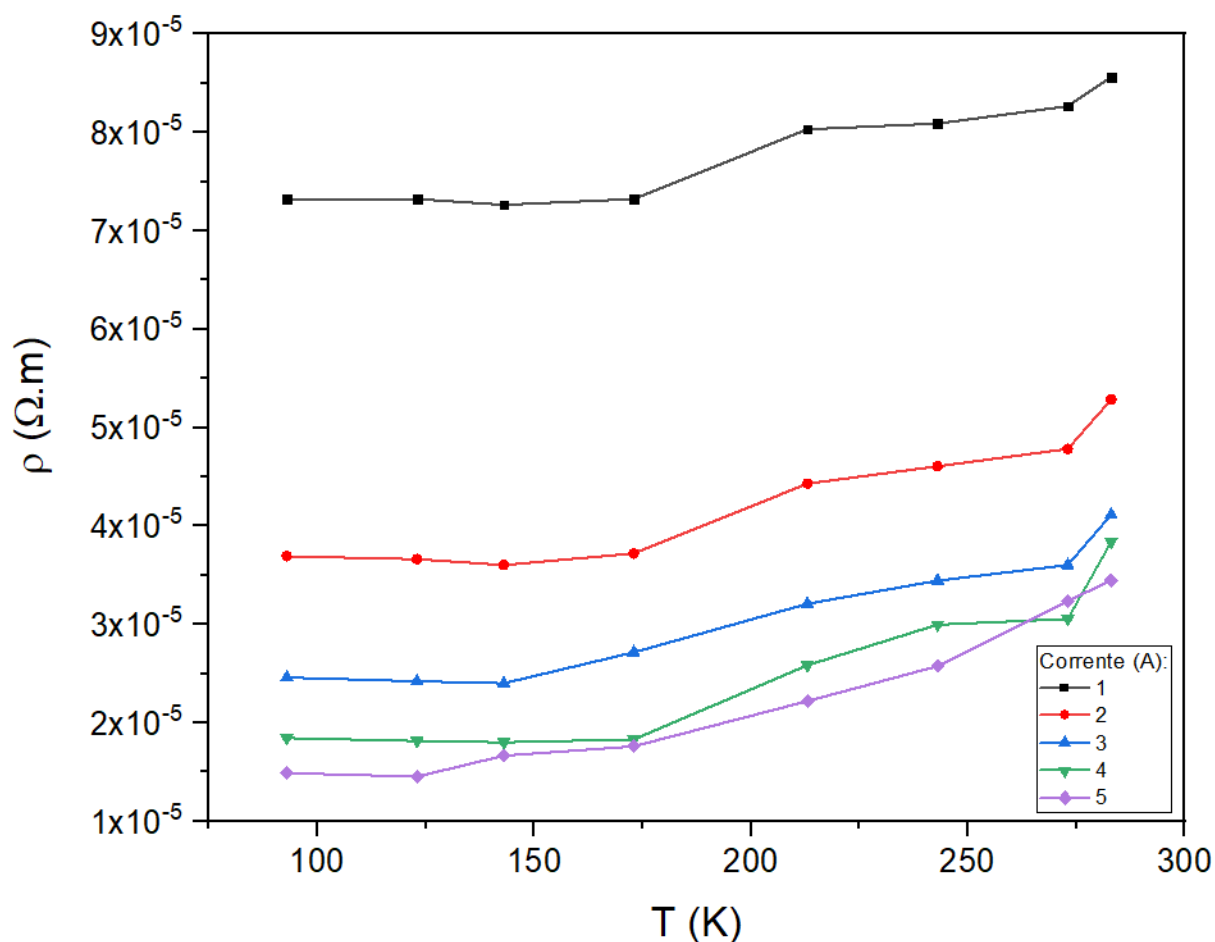


Figura 6.20 – Gráfico da resistividade vs temperatura para a amostra D sinterizada a 950°C durante 15 h, variando-se a corrente aplicada entre os terminais que distam 3,8 cm.

Das amostras A e D, como mostrado nas figuras 6.19 e 6.20, a resistividade decresce com a temperatura, o esperado para materiais supercondutores, contudo este decréscimo não é muito acentuado. Não é possível explicar o motivo da resistividade decrescer com o aumento da corrente injectada, uma diminuição de 65% entre o valor da resistividade para 1 A e 6 A à temperatura de 93 K na amostra A e uma diminuição cerca de 80% na amostra D entre o valor da resistividade para 1 A e 5 A a 93 K.

O método utilizado de medição e o facto das amostras impressas possuírem uma porosidade substancial, que faz com que a resistividade seja mais elevada para valores de corrente mais baixas do que para valores mais elevados, servindo de bloqueio à passagem de corrente, são as justificações mais plausíveis para os resultados obtidos.

6.4.2 Curva IV e EJ

Sendo que o transporte crítico de corrente, I_c , é um dos parâmetros mais importantes para caracterizar um material supercondutor, foi então realizado um estudo de caracterização eléctrica em peças impressas de YBCO 123 (tiras rectangulares) de forma a obter este valor.

O valor de I_c é extraído da curva IV do supercondutor ao construir-se uma tangente na zona de maior inclinação da curva, extrapolando-se para $V = 0$ [117] [118].

Várias peças impressas em 3D de diferentes pastas foram sujeitas então a este estudo, as amostras foram mergulhadas em azoto líquido de forma a realizar o estudo abaixo da T_c do YBCO 123 (93 K). Na figura 6.21 é apresentado a montagem dos equipamentos para a obtenção dos dados, duas fontes de tensão, dois multímetros e um nanovoltímetro.

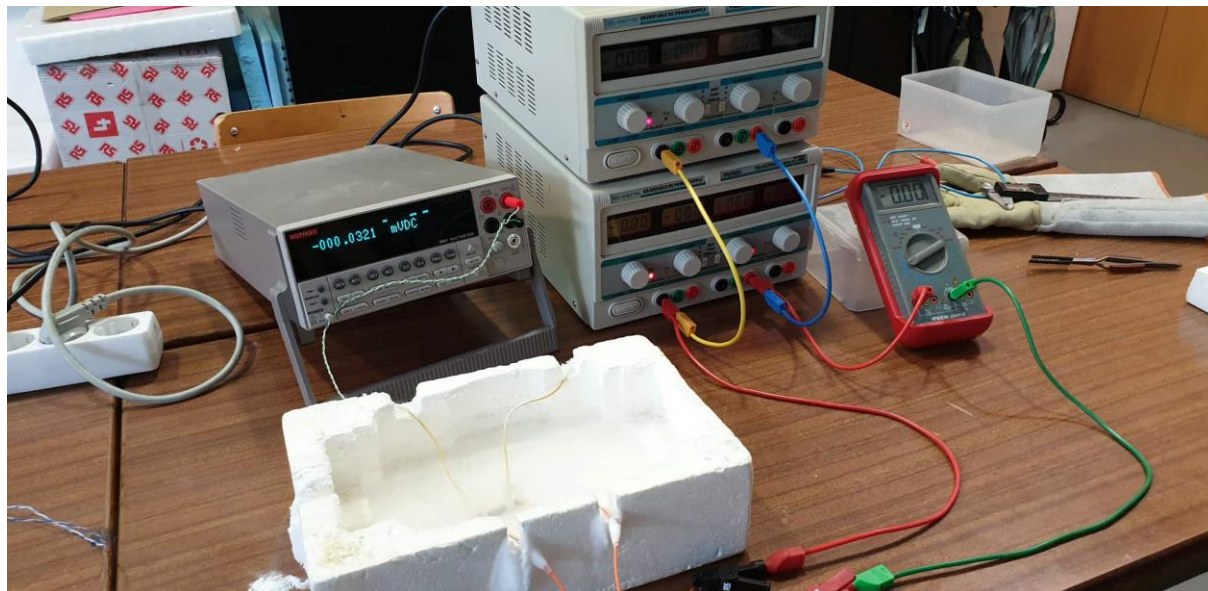


Figura 6.21 – Montagem experimental para a determinação das curvas IV de cada peça impressa estudada.

Os valores de corrente e tensão foram obtidos segundo a técnica de 4 pontos, regida pelo critério de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$. No entanto devido à dimensão da peça decidiu-se colocar os eléctrodos a uma distância de 2 cm entre eles, o que significa que quando a tensão atinge $2 \mu\text{V}$ obtém-se I_c . Foram produzidas duas peças de cada pasta distinta, com dimensões aproximadas, variando-se a colocação dos eléctrodos, sendo que numa foi colocada cola de prata e soldado o eléctrodo e na outra colocou-se também cola de prata, com a colocação do fio de forma a estar em contacto com a peça [119] (ver figura 6.22).

Neste estudo de caracterização não foi aplicado qualquer campo magnético, apenas presente o campo magnético da Terra que é de aproximadamente $0,5 \times 10^{-4} \text{ T}$ [120] e foi realizado a uma temperatura constante de 77 K, submerso em azoto líquido. Suasmo et al., realizou um estudo de caracterização eléctrico com a colocação dos eléctrodos de forma idêntica da apresentada na figura 6.22.

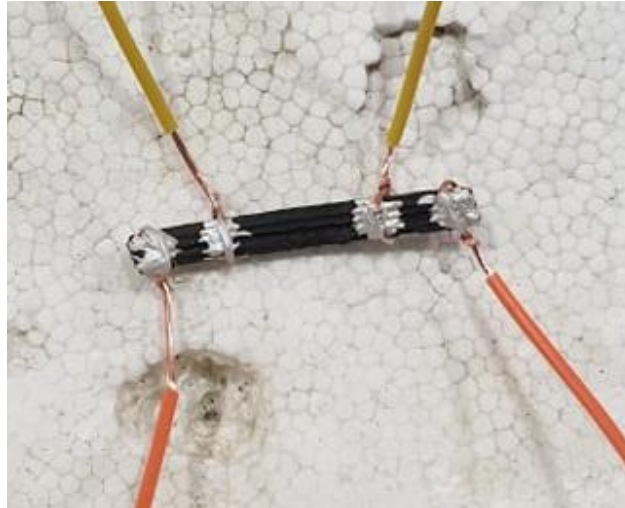


Figura 6.22 – Colocação dos eléctrodos superficialmente na amostra A impressa para o estudo da caracterização eléctrica. Separação entre eléctrodos interiores para medição da tensão é de 2 cm e a de eléctrodos exteriores para medição da corrente é de 4,2 cm (tamanho 3,5 X 5,0 X 42 mm).

Nas peças em que foi soldado o eléctrodo, foi colocado a cola de prata em quatro pontos e levado ao forno a 500°C durante 1 h à pressão atmosférica [121], fisicamente as peças permaneceram com o mesmo aspecto após o tratamento térmico. Para peças impressas este tipo de estudo nunca foi realizado, sendo que a colocação da cola de prata para estabelecer um melhor contacto superficial foi a solução encontrada [122].

Na figura 6.23 apresentam-se as curvas IV de todas as amostras estudadas, com os eléctrodos soldados ou com os eléctrodos colocados de forma superficial utilizando cola de prata. Todas as amostras com os eléctrodos soldados apresentaram piores resultados de I_c comparativamente às com o fio superficial, demonstrando que a técnica de soldadura não é a melhor abordagem para estas peças. Este facto pode dever-se à penetração da cola de prata levando a que a liga de YBCO localmente fique alterada, ou pode dever-se também a uma delaminação da cola de prata. Os resultados obtidos da curva IV apontam para a primeira hipótese, pois a delaminação dos contactos levaria a não se obter uma curva típica de supercondutor. Essa curva existe, mas os valores de I_c são muito mais baixos (ver tabela 6.1) pelo que o mais provável é que a prata interfira com a liga de YBCO. Isso faz sentido, considerando que a amostra com mais *loading* (amostra B 800) é a que apresenta uma menor diferença entre amostra soldada e não soldada, pelo que a penetração da pasta Ag pelos póros do material deve alterar as propriedades supercondutoras.

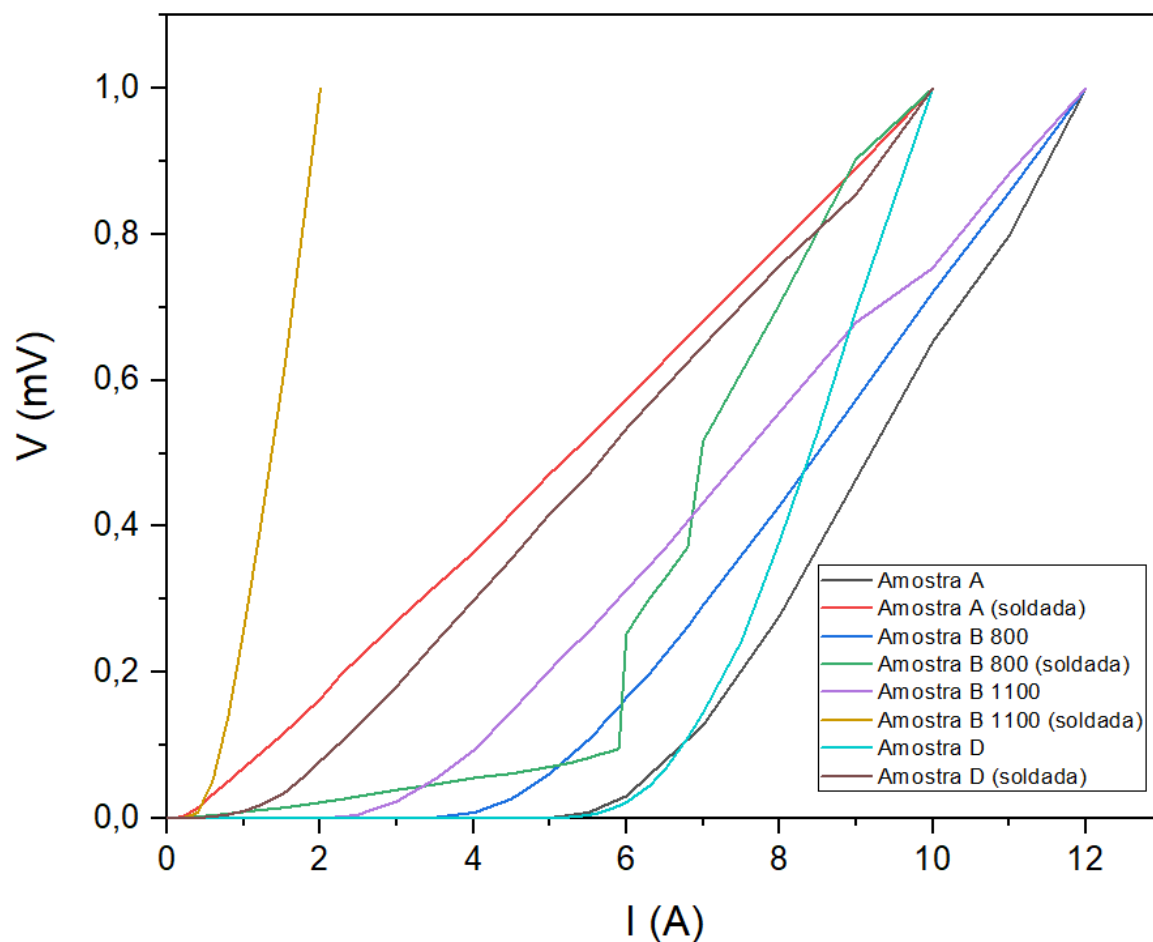


Figura 6.23 – Curvas IV das amostras estudadas (com e sem soldadura).

Através do estudo efectuado por Soulen, para se obter o valor de I_c foi realizada uma tangente na zona da curva de maior inclinação onde o material perde o estado de supercondutividade (ver figura 6.23). Não sendo possível aplicar o critério de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ porque a queda de tensão no supercondutor é logo muito superior a $1 \mu\text{V}$ [117]. Na figura 6.24 são apresentadas as curvas IV para as amostras A e D, o primeiro valor de tensão surge apenas em $13 \mu\text{V}$ para a amostra A, muito acima de $2 \mu\text{V}$, como a curva tem um comportamento relativamente linear na zona de supercondutividade é possível obter I_c com uma tangente na zona de maior declive.

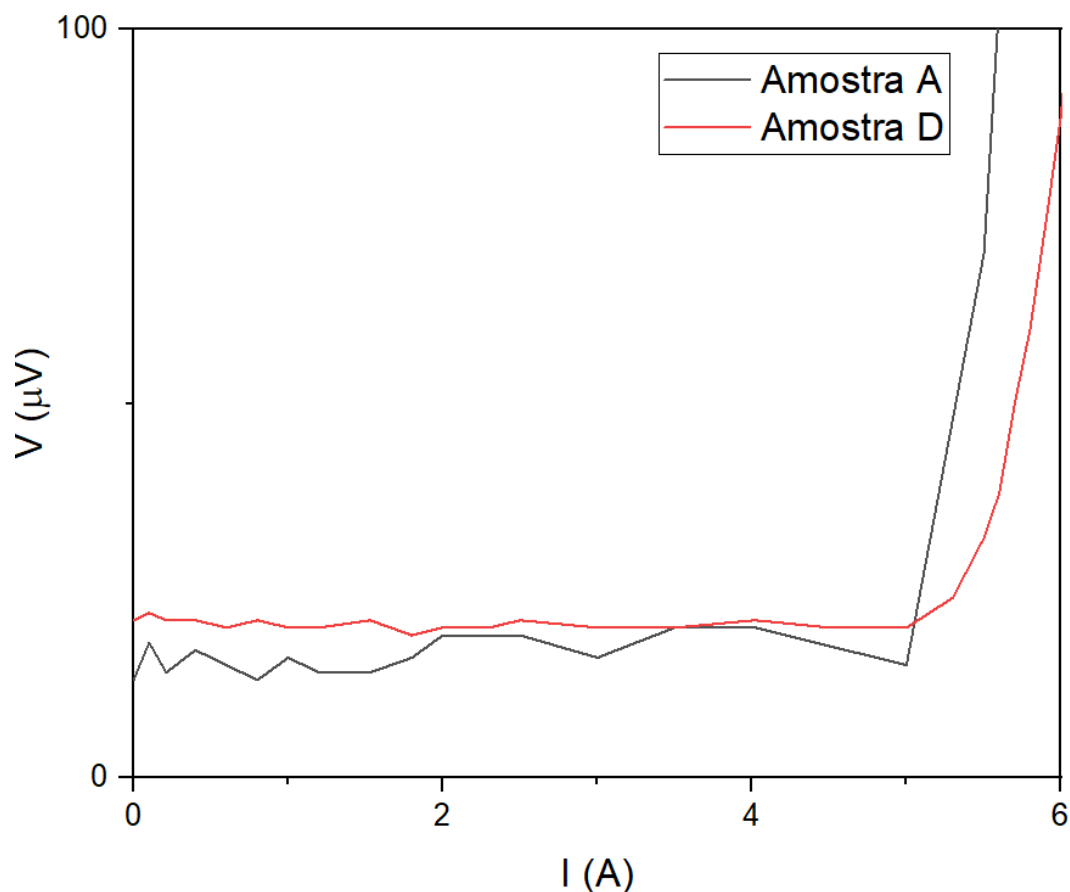


Figura 6.24 - Curva IV das amostra A e D na zona de supercondutividade (escala reduzida).

Na tabela 6.1 estão resumidos os valores de I_c para as diferentes amostras estudadas.

Tabela 6.1 – Valores de I_c das amostras estudadas.

Amostra	I_c (A)
Amostra A	6,1
Amostra A (soldada)	$3,3 \times 10^{-1}$
Amostra B 800	4,7
Amostra B 800 (soldada)	4,9
Amostra B 1100	3,1
Amostra B 1100 (soldada)	$5,7 \times 10^{-1}$
Amostra D	6,4
Amostra D (soldada)	1,3

A amostra que apresenta melhor resultado é a amostra D com $I_c = 6,4$ A, seguida da amostra A. Das amostras soldadas, a amostra B 800 apesar de apresentar o melhor valor de corrente crítica, ainda assim é bastante baixo comparado com as amostras A e D.

A densidade de corrente crítica (J_c) é a variável que permite comparar resultados com o existente na literatura uma vez que as dimensões da amostra influenciam o valor de I_c [123]. O valor de I_c da amostra

presente na literatura é de 1,9 A com as dimensões 1,2 X 3,0 X 12 mm [124]. Para cada amostra de supercondutor é possível construir um gráfico EJ utilizando: o critério de 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$, a secção geométrica e os valores de tensão e corrente de cada tira estudada. A análise do campo eléctrico em função da corrente pode ser realizada através de um *fitting* a partir da equação seguinte, em que E é o campo eléctrico:

$$E \text{ (V/m)} = E_c \times (J/J_c)^n \quad (12)$$

O campo eléctrico crítico, E_c , é de 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ conforme o critério mencionado. Devido à colocação dos eléctrodos para obter os valores de tensão estarem distanciados entre eles 2 cm, o valor de E_c será de 2 μV . A densidade de corrente crítica, J_c , pode ser calculada de uma forma mais simples, sabendo-se o valor de I_c e a área de secção (S) da amostra estudada.

Para resumo é apresentada a tabela 6.2 com os valores de densidade de corrente crítica para a secção do material e a secção geométrica da peça. Estes dois valores são distintos pois a secção geométrica não tem em conta os poros (porosidade aparente, apresentada na tabela 6.5) por onde a corrente não flui, para tal são apresentados dois valores de J_c , um tendo em conta a secção de material (S_M) e a secção geométrica (S_G):

$$J_{c(SG)}(\text{A}/\text{cm}^2) = \frac{I_c}{S_G} \quad (13)$$

$$J_{c(SM)}(\text{A}/\text{cm}^2) = \frac{I_c}{S_G} \times \left(1 - \left(\frac{PA}{100}\right)\right) \quad (14)$$

Tabela 6.2 – Valores de J_c das amostras estudadas.

Amostra	$J_c \text{ (A/cm}^2\text{)} (S_G)$	$J_c \text{ (A/cm}^2\text{)} (S_M)$
Amostra A	35	28
Amostra A (soldada)	$7,0 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$
Amostra B 800	22	18
Amostra B 800 (soldada)	22	18
Amostra B 1100	25	21
Amostra B 1100 (soldada)	4	3,4
Amostra D	29	26
Amostra D (soldada)	3,5	3,1

No gráfico da figura 6.25 são apresentadas as curvas das amostras com melhores resultados (amostra A e D) e uma amostra produzida em “*Magnetic hysteresis of transport critical current in polycrystalline YBCO*”. A amostra do artigo possui um valor de J_c igual a 53 A/cm^2 , cerca de 2 vezes superior ao J_c da amostra A. O motivo para esta amostra possuir um J_c mais elevado deve-se à técnica utilizada por

Huang et al. ser otimizada, para materiais supercondutores *bulk* impressos não existem informações na literatura sobre a melhor abordagem a realizar para um estudo de caracterização eléctrica.

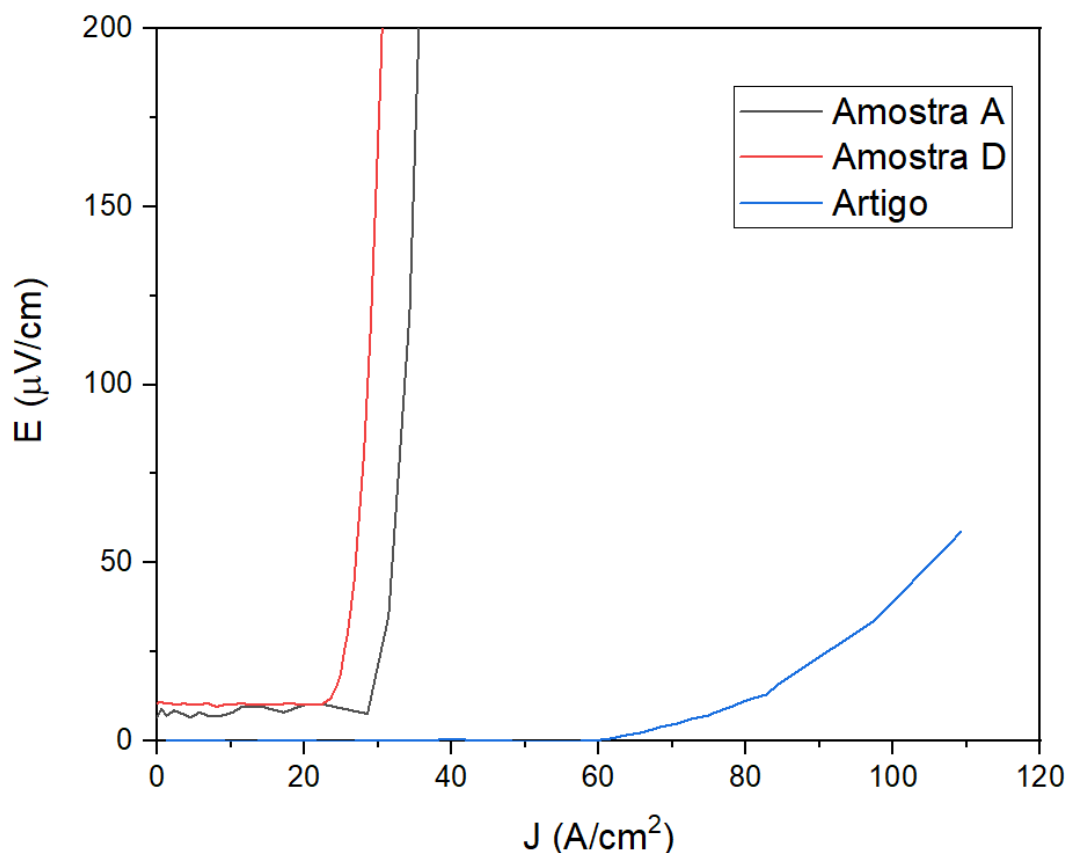


Figura 6.25 – Curvas EJ das amostras com melhores resultados (amostra A: 3,5 X 5,0 X 42 e amostra D: 3,4 X 6,6 X 38) e uma referente à literatura, de tamanho 1,2 X 3,0 X 12 mm [124].

A própria estrutura do material que é anisótropo, onde as propriedades são diferentes em direcções distintas provoca um efeito chamado de efeito Josephson, dificultando a passagem de corrente. De forma a atenuar este efeito e melhorar as ligações entre os grãos com orientações distintas, são realizados acabamentos no material, melhorando assim J_c [124] [125].

É sabido que a densidade de corrente crítica em materiais *bulk* policristalinos SAT é da ordem dos 10^2 A/cm² [124], valores baixos se comparados com fitas de YBCO que podem possuir um valor de J_c a rondar 1 MA/cm² [126]. Comparando o valor de J_c da amostra *bulk* de YBCO com o obtido e apresentado na tabela 6.2 verifica-se que os valores obtidos são baixos. No entanto estes valores podem subir consoante a técnica utilizada para produção de YBCO, conseguem-se obter valores próximos do pretendido para diversas aplicações, 10^4 e 10^5 A/cm².

Suasmoro et al., revela que no estudo de caracterização eléctrica em peças *bulk* homogéneas, quando afastados os eléctrodos estes podem aumentar a sua sensibilidade à transição devido ao desenvolvimento de uma maior diferença de potencial sem alterar a curva característica IV das amostras, colocando demasiado próximo pode ter um efeito contraditório e fazer baixar J_c devido a

efeitos térmicos ou a uma variação química no YBCO 123. Materiais com secções grandes podem criar campos magnéticos devido à passagem de corrente que limitam J_c [120].

O modo como estes valores são medidos também pode influenciar bastante o resultado final. Um estudo efectuado por Shin et al., mostra a influência da distância entre eléctrodos e a própria dimensão do eléctrodo nos valores de I_c . Deste modo é possível que os resultados obtidos possam ser melhorados, otimizando o processo de medição, nomeadamente melhorando os contactos. Neste caso, os contactos foram realizados com um fio com menos de 0,1 mm de diâmetro fazendo um contacto muito superficial com a amostra. Interessa pois estudar este aspecto com mais profundidade para se encontrar um contacto eléctrico optimizado [127].

6.5 Análise SQUID de peças impressas

Para o estudo da histerese magnética e de magnetização, tendo em vista a determinação da temperatura crítica de 3 amostras, utilizou-se o SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), modelo S700X SQUID da Cryogenic Ltd. (ver figura 6.26). As curvas de arrefecimento na presença de campo, APC, e de arrefecimento em campo nulo, ACN, foram obtidas, aplicando-se um campo magnético externo de 100 Oe, ou de 7958 A/m em unidades SI [24].



Figura 6.26 – Equipamento de SQUID, utilizado para a determinação da magnetização das amostras.

A histerese magnética foi medida entre -6 T e 6 T nas temperaturas onde se registou o sinal diamagnético, de 85 K a 1,6 K.

Na figura 6.27 está representada a magnetização aquando do arrefecimento na presença de campo (M_{APC}) e de arrefecimento em campo nulo (M_{ACN}) em função da temperatura aplicando um campo magnético de 100 Oe nas 3 amostras estudadas, realizadas com a pasta número 1, 2 e 3. Observa-se nesta figura um grande sinal diamagnético abaixo de 93 K.

O ACN, ou anisotropia diamagnética, é medido na amostra quando a mesma é arrefecida sem a aplicação de um campo magnético externo, ao chegar à zona de transição para a supercondutividade ocorre um pico de magnetização. Já para o APC é feito o arrefecimento da amostra na presença do campo.

Abaixo de 93 K, a magnetização decresce rapidamente, sendo que abaixo dos 70 K as curvas de APC estabilizam para um valor constante de -4,4 emu/g para a amostra A, -3,9 emu/g para a amostra B e -3,4 emu/g para a amostra C. Estes dados são indícios fortes para a supercondutividade destas peças impressas, a altas temperaturas.

Todas as amostras possuem uma transição notória na zona T_c do YBCO, sinal da sua pureza, continuando a diminuir a baixas temperaturas conforme ilustrado. Os valores de magnetização negativos são indicativos da existência do ancoramento de fluxo [107], sendo distinto em ACN e APC. Em APC a amostra A possui um valor de magnetização menos negativo, em ACN a mesma amostra A apresenta o pior valor de magnetização com a amostra B a permanecer num estado intermédio entre as duas amostras.

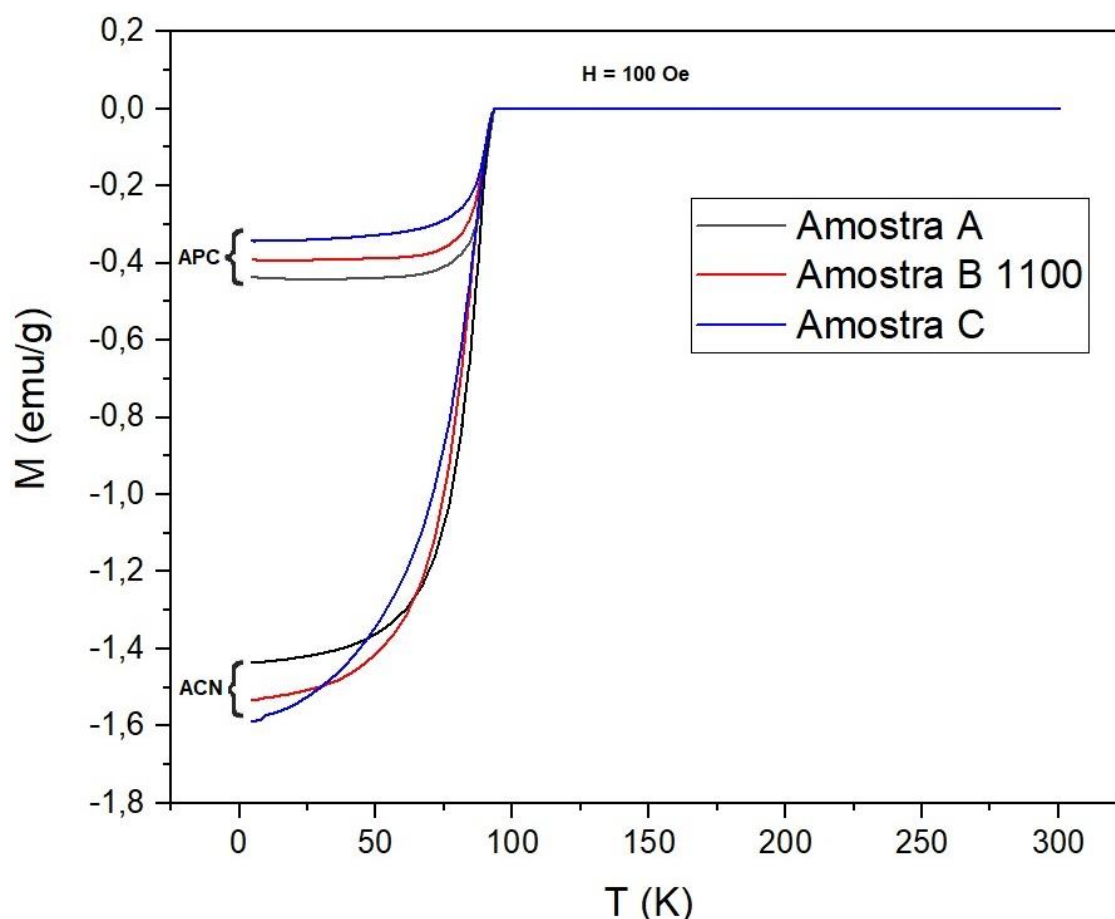


Figura 6.27 – Magnetizações aquando do arrefecimento na presença de campo (M_{APC}) e de arrefecimento em campo nulo (M_{ACN}) em função da temperatura num campo aplicado de 100 Oe nas amostras realizadas com a pasta número 1 (Amostra A), pasta número 2 (Amostra B 1100) e pasta número 3 (Amostra C), sinterizadas a 950°C durante 15 h.

De forma a comparar os resultados obtidos neste trabalho com os da literatura (embora escassa) apresentam-se os valores de magnetização em emu em vez de emu/g, pois estavam assim apresentados no artigo citado [24] (gráfico da figura 6.28). De facto, todas as amostras produzidas neste trabalho possuem valores de magnetização mais elevados, no entanto temos de fazer ressalva de não se conhecer o peso do material utilizado na literatura.

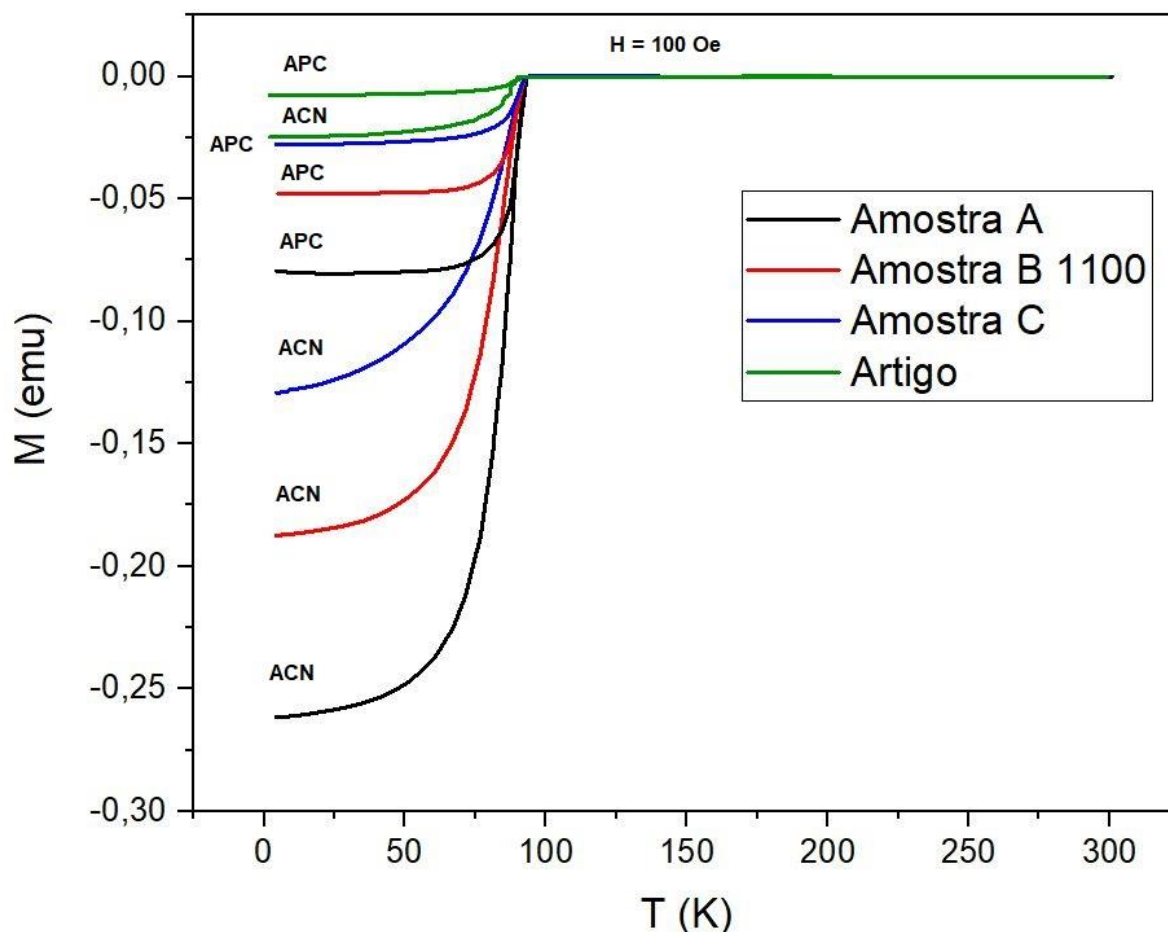


Figura 6.28 – Magnetizações aquando do arrefecimento na presença de campo (M_{APC}) e de arrefecimento em campo nulo (M_{ACN}) em função da temperatura para um campo aplicado de 100 Oe nas amostras produzidas com pasta número 1 (Amostra A), pasta número 2 (Amostra B 1100), pasta número 3 (Amostra C) comparando com uma amostra da referência [24].

A histerese magnética também foi estudada nas 3 amostras, com medições às temperaturas de 1,6 K, 4,2 K, 50 K, 70 K e 85 K, e a aplicação de um campo de indução, entre -6 T e 6 T. Abaixo da temperatura crítica a magnetização é bastante sensível à aplicação de um campo magnético (ver anexo 3) e densidades de fluxo maiores foram aprisionados à medida que a temperatura decrescia, podendo este facto ser atribuído a um aumento do ancoramento de fluxo a baixas temperaturas dentro das amostras [24]. Do gráfico da figura 6.29, observa-se que a 4,2 K, a amostra referente ao artigo apresenta piores resultados comparativamente com as amostras A, B e C. A amostra B apresenta um maior aprisionamento de campo. De salientar que no artigo “*Fabrication of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) superconductor bulk structures by extrusion freeforming*”, o campo magnético foi aplicado entre -70 k Oe e + 70 k Oe, o que leva à diferença no eixo horizontal.

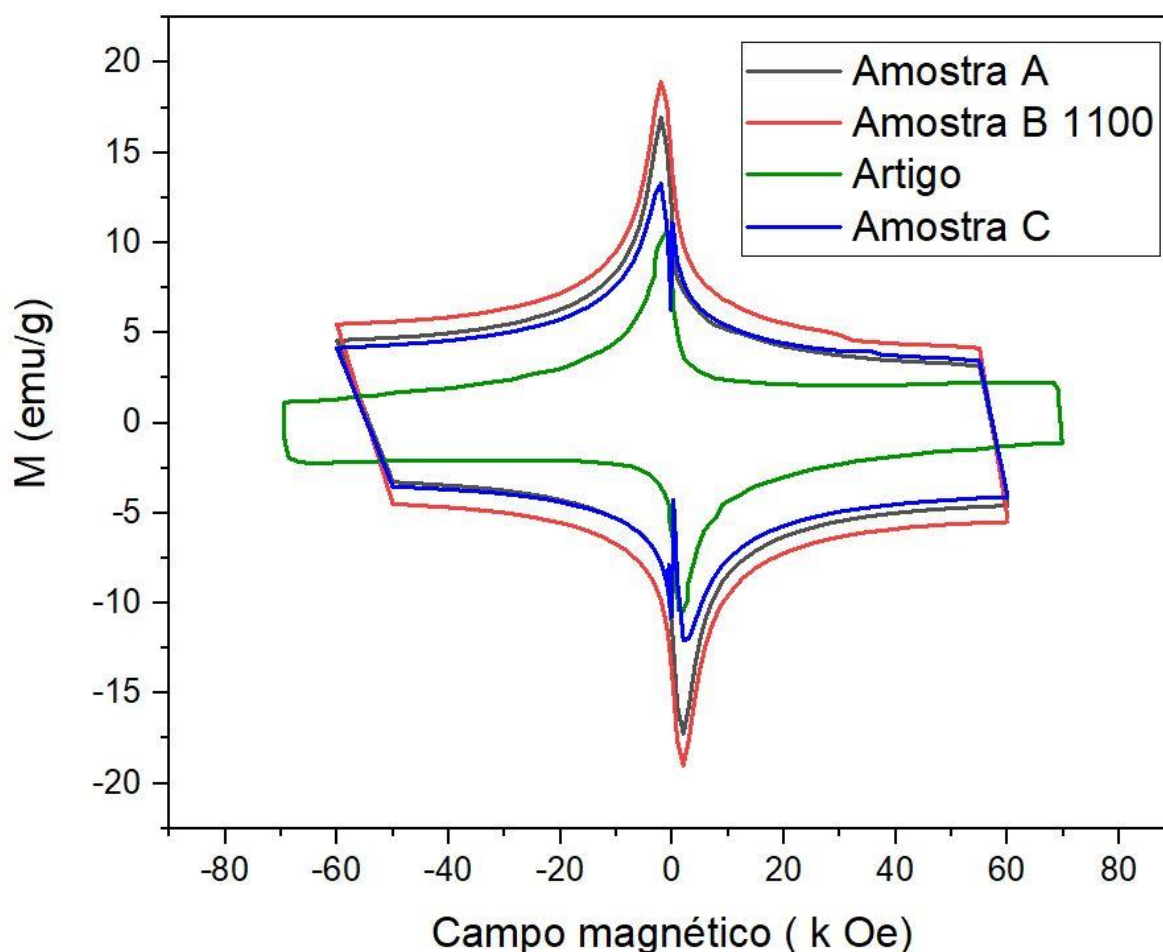


Figura 6.29 – Histerese magnética, estudada quando $T = 4,2 \text{ K}$, nas amostras A, B 1100 e C sinterizadas durante 15 h a 950°C comparativamente com a melhor amostra de artigo de referência [24].

Os resultados levam a concluir que o procedimento mecânico de preparação da pré-mistura YBCO 123, não só aumenta a ligação entre os grãos como também permite obter partículas mais finas com elevada densidade e, portanto, um ciclo de histerese mais larga após sinterização. Sendo que também a densidade de corrente crítica (J_c) está associada à largura do ciclo de histerese, quanto maior for esta largura maior é o valor de J_c [128].

Para além da comparação que se realizou entre diferentes impressões 3D de YBCO 123 (agentes ligantes utilizados que são distintos entre artigo [24] e esta dissertação), decidiu-se realizar uma comparação com a produção de nanopartículas de YBCO 123, que neste momento possuem um enorme potencial em áreas que vão desde a biomedicina a equipamentos de fluídos magnéticos [129]. As nanopartículas são sistemas importantes por exibirem propriedades físicas muito distintas das encontradas em materiais *bulk*, podendo apresentar superparamagnetismo e um comportamento ferromagnético que os materiais *bulk* não possuem [129].

Na figura 6.30 é apresentado o gráfico das curvas ACN e APC onde é feita uma comparação entre o que existe na literatura no que diz respeito a nanopartículas e o que foi produzido e apresentado nesta dissertação.

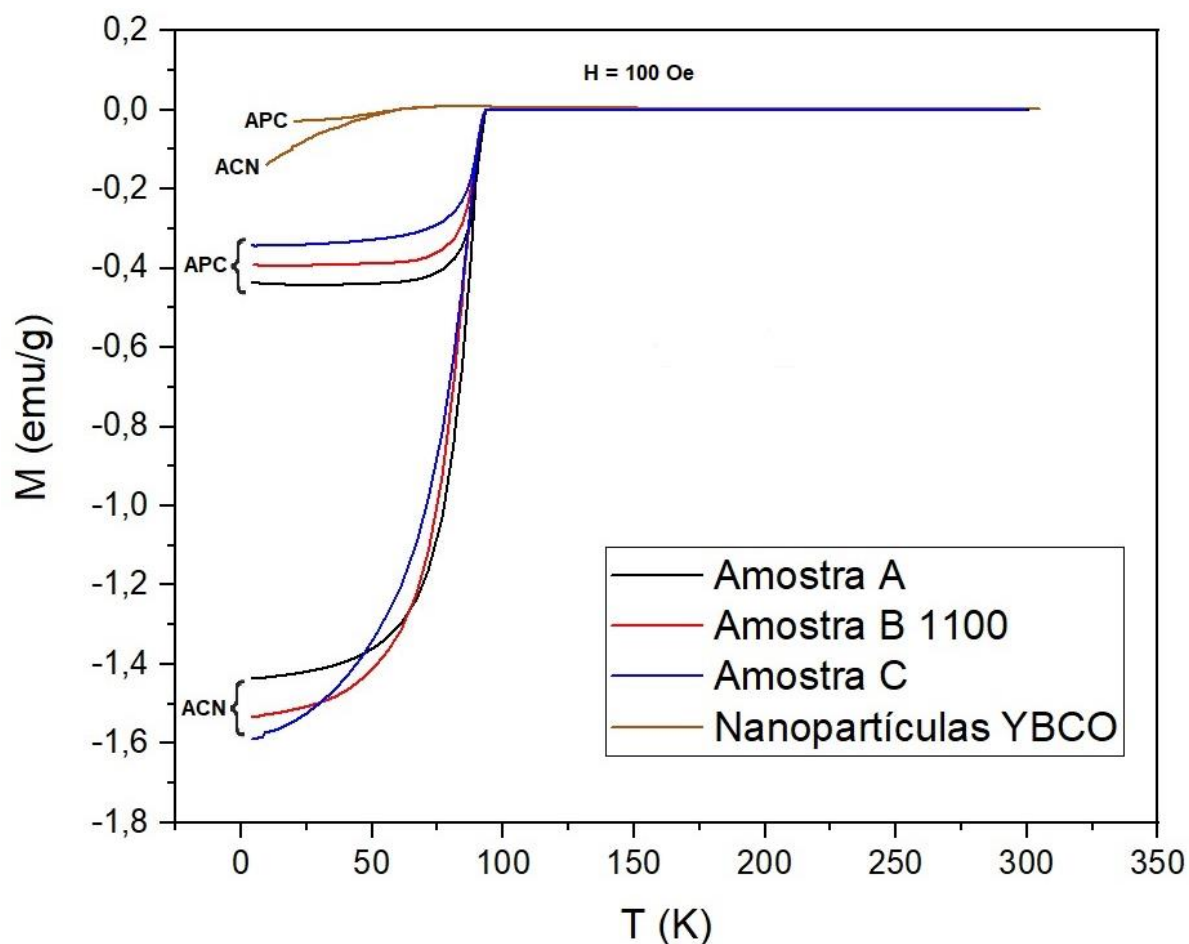


Figura 6.30 – Curvas APC e ACN de peças impressas em comparação com nanopartículas de YBCO 123 quando aplicado um campo magnético de 100 Oe [130].

Observando a figura 6.30 verifica-se que o momento de magnetização das nanopartículas de YBCO 123 é superado em larga escala pelas três amostras realizadas neste trabalho. No entanto é de frisar que existe um comportamento ferromagnético na zona de transição de supercondutividade para todas as amostras [130]. Observa-se um ancoramento de fluxo na região abaixo de 50 K, quer para as nanopartículas, quer para as amostras de impressão, onde o momento de APC é significativamente superior à do momento de ACN, tipicamente atribuído a materiais supercondutores do tipo II [130].

O ancoramento de fluxo depende do volume de material, quanto maior for este valor mais eficiente será a forma como ocorre esse ancoramento. Pós e nanopartículas supercondutoras, mesmo com valores elevados de J_c podem ancorar uma menor quantidade de fluxo que amostras *bulk*. Geralmente as amostras *bulk* possuem uma maior capacidade de ancorar fluxo [131].

É possível calcular J_c através dos dados do gráfico de histerese obtido para cada amostra com o método teórico desenvolvido por Charles Bean, através do modelo de estado crítico de Bean que serve para representar o comportamento de irreversibilidade magnética (histerese) [132] sendo necessário ter em conta a geometria da amostra.

Para o cálculo foi utilizada a equação apresentada abaixo, onde ΔM é a diferença entre o máximo e mínimo da curva de histerese para uma determinada temperatura, a e b são as medidas físicas da secção perpendicular ao campo magnético aplicado na análise SQUID [128] [133]:

$$J_c = \frac{20 \times \Delta M}{a \times (1 - \frac{a}{3 \times b})} \quad (15)$$

As dimensões a e b são dependentes da forma como é colocada a amostra no magnetómetro, neste caso é colocada na vertical, alinhada com o campo magnético, H (ver figura 6.31). A variação de magnetização (ΔM) deverá ser em emu/cm³ e as dimensões da peça em cm com $a \leq b$, de forma a obter-se o resultado de J_c em A/cm².

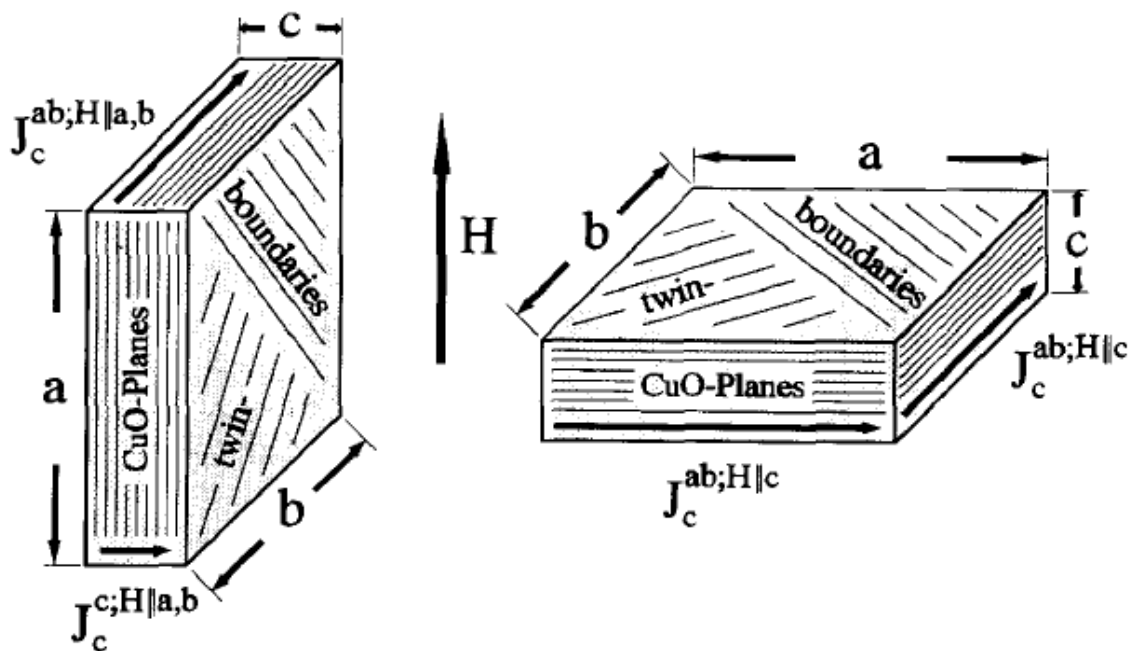


Figura 6.31 – Colocação da amostra no magnetómetro de acordo como demonstrado na imagem esquerda da figura [133].

De frisar que estes cálculos foram realizados para uma temperatura de 70 K e 85 K com a aplicação de um campo magnético entre -6 e 6 T, as amostras estudadas na caracterização eléctrica não foram sujeitas a nenhum campo magnético e permaneceram a 77 K durante o estudo. Na tabela 6.3 estão resumidos os resultados de J_c calculados empiricamente através do método de Bean:

Tabela 6.3 – Cálculo de J_c através do método de Bean.

Amostra	T de análise (K)	J_c (A/cm ²)
A	70	9500
A	85	3050
B 1100	85	1710
C	85	1410

Ao comparar os valores da tabela 6.3 com o existente na literatura, estes valores estimados aproximam-se dos valores típicos para supercondutores policristalinos preparados a partir da técnica de reacção no estado sólido. Na tabela 6.4 é apresentado valores de J_c para *pellets* sujeitas a diferentes valores de prensagem.

Tabela 6.4 – Valores de J_c para *pellets* sujeitas a valores diferentes de prensagem [134].

Amostra (MPa)	J_c (77 K) (A/cm ²)
200	370
400	460
600	340
800	340

Analisando-se os dados da tabela 6.3 e os dados da tabela 6.2, existe uma grande discrepância entre os valores experimentais e os calculados empiricamente de acordo com o modelo de estado crítico de Bean. Esta diferença deve-se provavelmente à forma como foi realizado o estudo da caracterização eléctrica, utilizando eléctrodos colocados de forma superficial e que pode ter interferido nas propriedades do YBCO. Comparando os valores de J_c da tabela 6.3 com os da tabela 6.4 verifica-se também uma grande diferença, a amostra impressa A possui um J_c 21 vezes superior à *pellet* prensada com 400 MPa. Num artigo de impressão 3D de materiais supercondutores, a amostra estudada com uma área seleccionada $a = 2$ mm e $b = 3$ mm possui um J_c a 77 K de $1,02 \times 10^4$ A/cm² [128], de acordo com o modelo de estado crítico de Bean. Este valor aproxima-se do obtido em técnicas de produção de supercondutores *bulk*, como a TSIG.

Esta análise vem uma vez mais demonstrar que as amostras estudadas podem não possuir um valor baixo de J_c , mas sim comprovar que o método utilizado para o estudo da caracterização eléctrica necessita de ser melhorado.

6.6 Densidade e porosidade das amostras de YBCO 123 impressas

6.6.1 Método de Arquimedes

Existem diversas técnicas para a medição da densidade de amostras, um desses métodos é o método de Arquimedes. Este método tem como propósito a medição da densidade dos pós compactados, neste caso as peças impressas, tendo em consideração a porosidade das mesmas. Existem duas classificações para os poros: poros abertos são os que têm ligação à superfície e poros fechados que não estão ligados à superfície mas podem estar ligados entre si [135].

Para além da densidade, é possível calcular a absorção de água (AA), dada pela seguinte expressão [136]:

$$AA = \frac{m_{húmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (16)$$

Sendo m_{seca} a massa da amostra seca e $m_{húmida}$ a massa da amostra com água absorvida.

A porosidade aparente (PA) é a percentagem volumétrica de porosidade aberta de cada amostra, apresentada na expressão seguinte, com m_{imersa} a massa da amostra quando se encontra imersa em água [137]:

$$PA = \frac{m_{húmida} - m_{seca}}{m_{seca} - m_{imersa}} \times 100 \quad (17)$$

A densidade aparente, ρ_a , é calculada de acordo com a expressão abaixo, utilizando algumas variáveis já apresentadas anteriormente, sendo que o $\rho_{líquido}$ é a densidade da água.

$$\rho_a (\text{g/cm}^3) = \frac{m_{seca}}{m_{húmida} - m_{imersa}} \times \rho_{líquido} \quad (18)$$

Através dos dados que foram obtidos e a partir das equações 16,17 e 18, estão então resumidos na tabela 6.5 os resultados obtidos.

Tabela 6.5 – Densidade aparente, absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) obtidas a partir do método de Arquimedes para as diferentes amostras.

Parâmetros/Amostra	Amostra	A	B 800	B 1100	C	D
	Padrão [49]					
AA (%)	3,1	3,4	3,6	4,2	13,3	2,4
PA (%)	15,4	19,6	18,9	14,2	62,9	12,1
Densidade (g/cm ³)	4,9	4,8	4,4	3,0	2,9	4,5

Atendendo que a densidade do YBCO *bulk* é da ordem de $6,3 \text{ g/cm}^3$ [138], verifica-se que as amostras obtidas possuem uma densidade bastante inferior, devido ao facto de terem uma porosidade significativa.

Pode-se observar que de facto a amostra C é a que apresenta o menor valor de densidade e maior valor de porosidade. Algo que foi verificado aquando das medições através do método de Arquimedes, foi a saída de uma grande quantidade de bolhas de ar dentro da peça. As amostras alvo deste estudo sofreram um processo de sinterização a 950°C durante 15h, no entanto é sabido que o volume de poros diminui com o aumento da temperatura de sinterização e que os grãos que se encontram com orientação desordenada aumentam de tamanho assim como com uma duração maior de sinterização proporcionam também a diminuição da porosidade, o que em resultado significa que existe um aumento de J_c [24] [139].

As amostras com elevada porosidade, do maior valor para o menor: a amostra C, a amostra A e a amostra B 800, respectivamente, poderão possuir valores menores de J_c e consequentemente maior resistividade devido a microfissuras e a existência de poros. No entanto valores elevados de densidade também poderão levar a valores baixos de J_c , devido à recombinação de portadores que podem provocar [120] [140].

Ao observar as curvas IV das amostras de impressão 3D soldadas e com o fio colocado de forma superficial, não é o que se verifica. Das amostras não soldadas, a amostra A possui um valor de J_c superior à amostra B 800 e B 1100, ocorrendo o oposto quando comparadas as amostras A e do tipo B com os eléctrodos soldados.

6.7 Estudo da altura de levitação

O estudo aqui realizado permite avaliar de forma qualitativa se existe uma correlação entre a altura de levitação e as propriedades supercondutoras, quanto maior for esta altura de levitação melhores poderão ser estas propriedades. Para tal imprimiram-se *pellets* de cada pasta estudada, 3 *pellets* de cada pasta para ser mais preciso, com um diâmetro aproximado $D = 13,5 \text{ mm}$ e uma espessura $h = 4 \text{ mm}$.

Para realizar este estudo foi necessário azoto líquido de forma a estudar as propriedades abaixo da zona de transição do YBCO (93 K). Mergulhou-se cada *pellet* e cronometrou-se durante 1 minuto, este arrefecimento ocorreu sem estar na presença de campo. Ao fim de 1 minuto retirou-se a peça do azoto líquido e colocou-se numa superfície lisa e estável, por cima foi colocado então um magneto permanente de neodímio de diâmetro $D = 6 \text{ mm}$ e espessura $h = 1,7 \text{ mm}$. Com recurso a uma régua tirou-se o valor da altura de levitação através da fotografia tirada (conforme apresentado na figura 6.32) e com o *software ImageJ* é possível obter um valor de altura preciso, a régua permite criar uma escala na figura convertendo-se um comprimento em *pixels* e novamente este na medida pretendida.

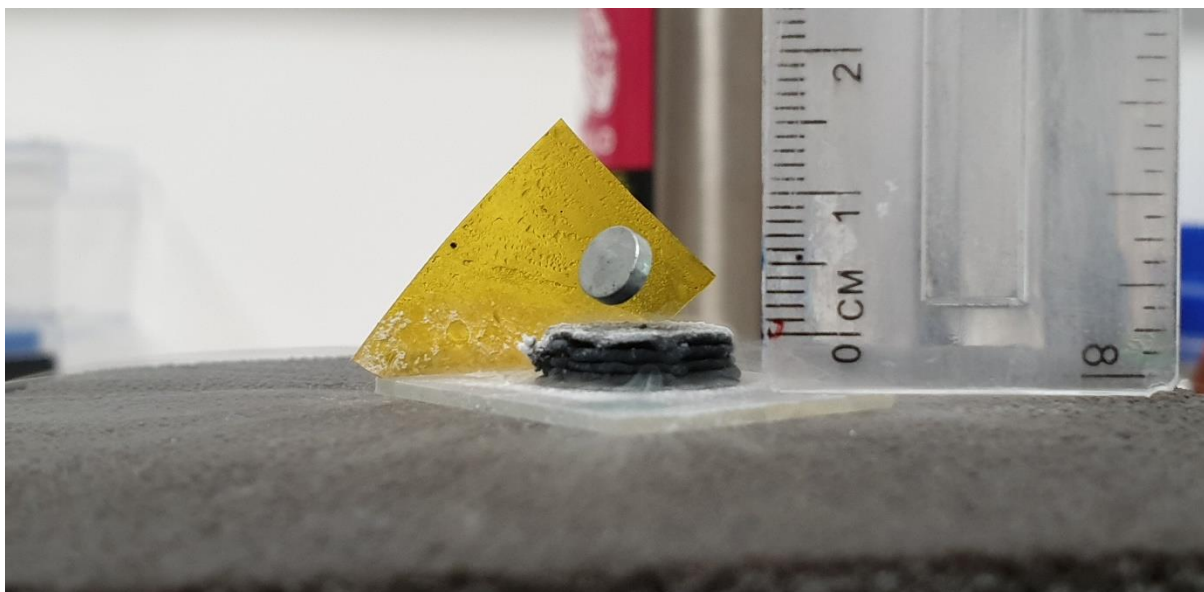


Figura 6.32 – Exemplo do fenômeno Meissner-Ochsenfeld verificado para uma amostra C, utilizando um magneto de neodímio com as dimensões de $D = 6 \text{ mm}$ e $h = 1,7 \text{ mm}$.

A forma como este estudo foi realizado é pouco rigoroso e impreciso, podem ocorrer várias variações durante a tiragem dos valores de altura de levitação como: o tempo de colocação do magneto permanente por cima não ser igual em todas as amostragens e a temperatura da sala poder variar e influenciar os resultados. No entanto é uma análise qualitativa que permite analisar os valores entre as diferentes pastas e tirar conclusões. Na tabela 6.6 é resumido a altura de levitação para as cinco pastas estudadas, estando indicada uma média dos valores obtidos.

Tabela 6.6 – Altura de levitação para cada uma das amostras estudadas ao longo desta dissertação. Valor médio de cada réplica, tendo sido imersas 1 min cada em azoto líquido.

Amostra	D (mm)	h (mm)	Z levitação (mm)
Amostra A	13,5	4,3	2,2
Amostra B 800	13,9	3,9	1,2
Amostra B 1100	13,6	3,7	0,8
Amostra C	14,0	4,2	1,3
Amostra D	13,5	4,3	2,2

Da tabela 6.6 a amostra A e a amostra D são as que apresentam os melhores resultados, ambas com um Z igual a 2,2 mm. A amostra C, apesar de ser mais frágil e de ser produzida de forma distinta, também apresenta bons resultados, indicativos de uma boa qualidade. Verificou-se também que existe uma relação entre a densidade do material com a altura de levitação da peça.

As amostras A, B 1100 e D apresentam uma altura de levitação 2,2 mm, 0,8 mm e 2,2 mm, respectivamente, e possuem uma densidade de $4,8 \text{ g/cm}^3$, $2,9 \text{ g/cm}^3$ e $4,5 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, o que demonstra existir uma correlação entre a densidade do material e a altura de levitação.

Para além da possível relação entre a densidade do material e a altura de levitação das *pellets*, foi observada também uma relação entre a altura de levitação e o J_c das amostras. O fenômeno aqui

estudado é o efeito Meissner-Ochsenfeld que embora idêntico ao ancoramento de fluxo não são a mesma coisa, o primeiro é um fenómeno visual de levitação que ocorre quando o material é arrefecido abaixo da T_c desse material. Nos supercondutores do tipo II, ao expôr-se o supercondutor a um campo magnético inferior a H_{c1} do material, estes impedem a penetração das linhas de fluxo magnético e faz com que o supercondutor ou o magneto levite. Para ocorrer o ancoramento de fluxo (*flux pinning*), o material precisa também de ser arrefecido abaixo da sua T_c e devido a zonas com defeitos como, fronteiras de grão, zonas vazias e impurezas no material permitem que as linhas de campo penetrem em tubos de fluxo e fiquem “agarradas” nestas zonas, chamadas de centros de ancoramento [34] [141]. Quando J_c é um valor elevado, o supercondutor pode impedir o fenómeno de ancoramento de fluxo, resultando numa força de repulsão mais forte e portanto uma altura de levitação maior [141], daí as amostras A e D com valores de J_c mais elevados, possuírem uma altura de levitação maior.

Anteriormente foi referido que a porosidade influencia propriedades como o J_c [140], de facto se compararmos a amostra B 800 com a B 1100 em que a amostra B 1100 apenas difere da B 800 na quantidade de agente ligante adicionado na mesma quantidade de pré-mistura, verifica-se que a B 1100 possui uma menor altura de levitação. A explicação para este acontecimento pode-se dever à força de levitação estar associada à corrente crítica, quanto maior for este valor maior a força de levitação [142]. Ao observar a tabela 6.1 constata-se que a amostra com pior valor de I_c é precisamente a amostra B 1100, o que corrobora o apresentado na tabela 6.6.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho estudou-se a possibilidade de produzir amostras de YBCO através da técnica de impressão 3D a partir de pastas. Foram testadas amostras com mistura prévia dos componentes do YBCO seguido de sinterização para obter a fase YBCO 123, e este pó utilizado na formulação de pasta que deram origem à impressão 3D de amostras. Foi também utilizada a mistura dos componentes na formulação de pastas utilizada para a impressão 3D de peças, seguida de etapa de sinterização das peças impressas. Caracterizaram-se as amostras quanto às suas fases cristalinas e respectivas estruturas, morfologia e porosidade, densidade, corrente e densidade de corrente crítica, resistividade em função da temperatura, curvas APC e ACN, a histerese magnética e altura de levitação.

Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que foram obtidas com sucesso estruturas em *bulk* de YBCO recorrendo à técnica de impressão 3D por extrusão, através da preparação do material por reacção no estado sólido. Devido à particularidade de permitirem aprisionar campos magnéticos elevados, peças *bulk* deste material podem ser utilizados em diversas aplicações eletromagnéticas: limitadores de corrente, devido à transição rápida para um estado resistivo quando a densidade de corrente crítica é excedida, como observado no sub-capítulo 6.4.2, em SMES devido à capacidade de transportar correntes elevadas sem aquecerem, o que significa poupanças consideráveis em refrigeração: devido às suas propriedades diamagnéticas podem ser utilizados em rolamentos de volantes inerciais e se combinado com o aprisionamento de campo, que permitem, podem ser incorporados este tipo de estruturas em motores de histerese [143].

Inicialmente obtiveram-se pós e *pellets* para estudo de temperatura de formação de YBCO, onde foi variado o método de produção dos mesmos, manual e automático. Na produção de peças impressas variou-se o tipo e concentração do agente ligante utilizado na pasta e o tipo de partículas (mistura de reagentes e YBCO 123). No geral obtiveram-se bons resultados se comparado com o existente na literatura sobre impressão 3D de materiais supercondutores, neste caso o YBCO 123, baseado no que foi obtido a partir da caracterização por DRX, análise de SEM, porosidade e densidade, análise SQUID e resistividade em função da temperatura e a caracterização eléctrica através de curvas IV.

No entanto, ao longo deste trabalho surgiram dificuldades, para além das questões que se prendiam com as avarias na impressora 3D, a própria formulação das pastas principalmente a pasta número 1 (constituição da amostra A) revelou-se complicada de imprimir devido à sua rápida secagem, o que necessitou um estudo mais aprofundado e demorado assim como o processo de sinterização que levava ao desaparecimento da peça, sendo necessário estudar os fenómenos físicos subjacentes ao tratamento térmico dos elementos constituintes. A impressão com partículas de YBCO já formado revelou-se difícil com o surgimento de inúmeras falhas, foi necessário um estudo muito demorado, o entupimento de agulhas devido a grãos maiores exigiu um cuidado acrescido. Pelo facto de não ser constante a sua replicação e de ser muito frágil não permitiu um estudo de caracterização eléctrica.

A análise por termogravimetria e calorimetria diferencial por varrimento (TGA e DSC), permitiu confirmar que a temperatura de sinterização para obter a fase YBCO 123 deve ser superior a 920°C, levando a utilizar os 950°C que são referidos na literatura para materiais *bulk*, produzidos por outras técnicas.

Da análise por microscopia electrónica por varrimento (SEM), analisando apenas o pó que constitui a pré-mistura, o YBCO 123 e uma amostra de impressão 3D de materiais supercondutores, os resultados de EDS permitiram verificar a formação da fase YBCO 123, indicação prévia de obtenção de propriedades supercondutoras do material impresso.

Para caracterização das peças impressas quanto à densidade e porosidade, utilizou-se o método de Arquimedes. Concluindo-se que a amostra A e D possuem menor porosidade e consequentemente maior densidade, verificando-se que em termos de densidade de corrente crítica está relacionada com a densidade. No entanto, o método não deve ser aplicado na caracterização da densidade de amostras muito porosas, devido à sua elevada fragilidade, sendo aconselhável o método BET para estudo de densidade e porosidade.

As últimas etapas dizem respeito à caracterização magnética e eléctrica, sendo que a primeira foi realizada apenas às amostras A, B 1100 e C e mostra que todas possuem propriedades supercondutoras com uma T_c a rondar os 93 K, o que é melhor em relação às principais técnicas de produção de YBCO 123 (TSMG ou PMP) que ronda os 90 K, isto pode ser devido ao facto das peças impressas não serem prensadas como as técnicas convencionais o que leva a uma melhor difusão do oxigénio no interior das peças [24]. Ao comparar as curvas APC e ACN assim como a histerese com o existente na literatura, verifica-se que as produzidas nesta dissertação apresentam melhores resultados, com um M_{APC} e M_{ACN} da amostra A igual a $-8,0 \times 10^{-2}$ e $-0,3$ emu, respectivamente enquanto a amostra de impressão 3D [24] a obter um M_{APC} e M_{ACN} igual a $-8,0 \times 10^{-3}$ e -3×10^{-2} emu, respectivamente. No caso da análise da histerese magnética a amostra B 1100 apresenta uma variação de magnetização mais elevada com um $\Delta M = 37$ emu/g e a amostra do artigo em questão um $\Delta M = 21$ emu/g. Em termos de caracterização eléctrica, apesar dos resultados serem idênticos com o que existe estes não são os melhores em termos práticos (J_c de 9500 A/cm² na amostra A impressa na análise empírica), o que poderá ser necessário um estudo mais aprofundado na continuação deste trabalho. No entanto o comportamento em termos de curva IV característica, corresponde ao típico para estes materiais (ver figura 6.23).

Por fim, pode-se concluir que de facto é possível a impressão 3D de materiais supercondutores, utilizando para tal os constituintes do YBCO na forma de pó. Nesta dissertação foram apresentados diversos tipos de pastas para impressão com bons resultados, melhores até em comparação com o existente na literatura para esta técnica de produção. Contudo, houve pastas que mostraram possuir piores resultados, como é o caso da pasta que forma as amostras B 800 e B 1100 no caso da resistividade em função da temperatura, não sendo sinónimo de não se continuar o seu estudo de

forma a melhorar as suas propriedades. A pasta que forma a amostra C também revela os seus problemas, sendo a principal o facto de ser frágil o que implica a correcção deste problema.

Em termos de perspectivas futuras, poderá ser de interesse melhorar a impressão 3D com as partículas de YBCO já formado, utilizar um agente ligante distinto de forma a controlar a sua secagem e que mantenha a peça coesa e resistente ou melhorar o já utilizado, até porque em termos de caracterização esta amostra apresenta excelentes resultados. Poderá também ser realizado um estudo em que seja modificada a atmosfera do forno, com injeção de oxigénio de forma a verificar se as propriedades das amostras melhoram, aquelas em que a mistura de partículas utilizadas são os reagentes iniciais. Experimentou-se um processo distinto de preparação da pré-mistura o qual não se obtiveram resultados, o processo sol-gel, um processo alternativo à reacção no estado sólido de preparação de pré-mistura YBCO do qual existe a vantagem da obtenção de um pó mais fino e homogéneo. Poderá ser realizado a produção deste pó com uma posterior incorporação de um determinado agente ligante de forma a permitir a impressão, ou logo à partida adicionar-se o agente ligante nos reagentes iniciais com o intuito de obter-se no fim a pasta pronta a imprimir, embora tenha sido realizado não foram obtidos bons resultados (ver anexo 1).

A amostra D foi uma amostra que não foi muito estudada por ter sido criada numa fase mais avançada desta dissertação, no entanto os resultados que obteve na caracterização eléctrica, densidade, porosidade e altura de levitação foram promissores, pelo que poderá ser interessante aprofundar o estudo deste tipo de pasta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Khachan e S. Bosi, "Superconductivity," [Online]. Available: <https://sydney.edu.au/science/physics/pdfs/foundation/STW2008/khachan1.pdf>. [Acedido em 17 Janeiro 2019].
- [2] Siemens, "Cool Breakthrough Opens a Path to Industrial Use of Large Magnetic Fields," [Online]. Available: <https://www.siemens.com/innovation/en/home/pictures-of-the-future/research-and-management/innovations-mri-with-hts.html>. [Acedido em 19 Janeiro 2019].
- [3] T. Silva, "Construção, ensaio e modelização de um limitador de corrente supercondutor," Faculdade de Ciências e Tencologia, Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [4] T. Campbell, C. Williams, O. Ivanova e B. Garrett, "Could 3D Printing Change the World? Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing," Atlantic Council, 2011.
- [5] Z. Charifouline, "Residual Resistivity Ratio (RRR) Measurements of LHC Superconducting NbTi Cable Strands," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 16, nº 2, pp. 1188-1191, 2006.
- [6] R. Scanlan, J. Royet e R. Hannaford, "Evaluation of various fabrication techniques for fabrication of fine filament NbTi superconductors," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 23, nº 2, pp. 1719-1723, 1987.
- [7] S.-y. Aoki, Y. Iijima, O. Kohno e T. Inoue, "High Jc Y-Ba-Cu-O thin film on metal substrates prepared by chemical vapor deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, pp. 547-549, 1992.
- [8] R. Bautista, "The process synthesis of bulk superconductors," *JOM*, vol. 42, nº 6, pp. 23-25, 1990.
- [9] A. Su e S. Al'Aref, "Chapter 1 - History of 3D Printing," *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*, pp. 1-10, 2018.
- [10] H. Kodama, "Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer," *Review of Scientific Instruments*, pp. 1770-1773, 1981.
- [11] J. Beaman e C. Deckard, "Selective Laser Sintering with Assisted Powder Handling". Estados Unidos da América Patente 4 938 816, 3 Julho 1990.
- [12] J. Koo, R. Ortiz, B. Ong e H. Wu, "8 - Polymer nanocomposites for laser additive manufacturing," *Laser Additive Manufacturing (Materials, Design Technologies, and Applications)*, pp. 205-235, 2017.
- [13] S. Crump, "Modeling Apparatus for Three-Dimensional Objects". Estados Unidos da América Patente 5 340 433, 23 Agosto 1994.
- [14] O. Mohamed, S. Masood e J. Bhowmik, "Parametric Analysis of the Build Cost for FDM Additive Processed Parts Using Response Surface Methodology," *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (Elsevier)*, pp. 1-14, 2016.
- [15] K. Boparai e R. Singh, "Advances in Fused Deposition Modeling," *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (Elsevier)*, pp. 1-10, 2017.
- [16] X. Chi, "Micro-Extrusion of Fine Ceramic Latticework," Queen Mary, University of London, 2008.
- [17] R. Vaidyanathan, J. Walish, J. L. Lombardi, S. Kasichainula e K. C. Cooper, "The extrusion freeforming of functional ceramic prototypes," *JOM*, vol. 52, pp. 34-37, 2000.
- [18] T. Pedrosa, "Conceção e desenvolvimento de equipamento de extrusão de filamento para impressora 3D," Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2015.
- [19] J. Fernandes, "Estudo da Influência de Parâmetros de Impressão 3D nas Propriedades Mecânicas do PLA," Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.
- [20] S. Santos, "Impressão 3D - Perspetivas de adoção na Indústria Portuguesa," Nova Information Management School (Instituto Superior de Estatística e Gestão de Informação), Lisboa, 2016.
- [21] D. Creedon, M. Goryachev, N. Kostylev, T. Sercombe e M. Tobar, "A 3D printed superconducting aluminium microwave cavity," *Applied Physics Letters*, vol. 109, pp. 1-4, 2016.
- [22] J. P. Kruth, L. Froyen, J. V. Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts e B. Lauwers, "Selective laser melting of iron-based powder," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 149, pp. 616-622, 2004.

- [23] K. Leitz, A. Singer, A. Plankensteiner, B. Tabernig, H. Kestler e L. Sigl, "Multi-physical simulation of selective laser melting," *Metal Powder Report*, vol. 72, nº 5, pp. 331-338, 2017.
- [24] X. Wei, R. Nagarajan, E. Peng, J. Xue, J. Wang e J. Ding, "Fabrication of YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) superconductor bulk structures by extrusion freeforming," *Ceramics International*, vol. 42, nº 14, pp. 15836-15842, 2016.
- [25] S. Foner e B. Schwartz, "Magnetic Properties," em *Superconductor Materials Science: Metallurgy, Fabrication, and Applications*, Springer, 1981, pp. 3-5.
- [26] C. A. science, "Superconductivity," CERN, 2019. [Online]. Available: <https://home.cern/science/engineering/superconductivity>. [Acedido em 27 Janeiro 2019].
- [27] C. P. P. Junior, *Handbook of Superconductivity*, Academic Press, 2000.
- [28] A. Pronto, "Análise de perdas em sistemas de energia que empregam materiais supercondutores de alta temperatura," Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.
- [29] J. Pina, "Desenho e modelização de sistemas de energia empregando materiais supercondutores de alta temperatura," Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.
- [30] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity: Second Edition*, Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004.
- [31] H. Kaper e H. Nordborg, "The frozen-field approximation and the Ginzburg-Landau equations of superconductivity," *Numerical Analysis, University of Cornell*, 2000.
- [32] H. Serieiro, "Utilização de Materiais Supercondutores no Circuito Magnético de Geradores Elétricos Adaptados a Fontes de Energia Renováveis," Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2017.
- [33] F. J. Owens e C. P. P. Jr., "Discovery of High-Temperature Superconductivity," em *The New Superconductors*, Springer, 2002, pp. 1-5.
- [34] J. Pina, *Tecnologias e Materiais Supercondutores (Introdução - Supercondutividade de Alta Temperatura)*, Monte da Caparica: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [35] R. Weshce, "High-Temperature Superconductors," em *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, Cham, 2017, pp. 1225-1256.
- [36] K. Shimizu, M. Einaga, M. Sakata, A. Masuda, H. Nakao, M. Eremets, A. Drozdov, I. Troyan, N. Hirao, S. Kawaguchi e Y. Ohishi, "Superconductivity and structural studies of highly compressed hydrogen sulfide," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 552, pp. 27-29, 2018.
- [37] A. Drozdov, S. Besedin, S. Mozaffari, L. Balicas, E. Greenberg e M. Eremets, "Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures," *Nature*, vol. 569, pp. 528-531, 2019.
- [38] T. E. o. E. Britannica, "Meissner effect," Encyclopaedia Britannica, 2019. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/Meissner-effect>. [Acedido em 02 Fevereiro 2019].
- [39] A. Forrest, "Meissner and Ochsenfeld revisited," *European Journal of Physics*, vol. 4, nº 2, pp. 117-120, 1983.
- [40] D. M. Ginsberg, "Magnetic and electromagnetic properties of superconductors - The Meissner effect," Encyclopaedia Britannica, [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/superconductivity#ref258326>. [Acedido em 02 Fevereiro 2019].
- [41] W. J. Rohlf, "Meissner effect for superconductors," Georgia State University, [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/meis.html>. [Acedido em 22 Fevereiro 2019].
- [42] Y. Lee, "BCS Theory and Superconductivity," [Online]. Available: <http://www.phys.ufl.edu/courses/phy4523/spring12/Sample%202.pdf>. [Acedido em 18 Fevereiro 2019].
- [43] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity," *Physical Review Journals Archive*, vol. 108, pp. 1175-1203, 1957.
- [44] G. Mahan, "BCS Theory," em *Many-Particle Physics*, Springer US, 2000, pp. 1-785.
- [45] U. o. Cambridge, "Cooper pairs," 2018. [Online]. Available: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superconductivity/cooper.php>. [Acedido em 18 Fevereiro 2019].

- [46] N. A. Rutter, "Microstructural Development and Superconducting Parameters of the YBa₂Cu₃O₇-delta Coated Conductor," University of Cambridge, Cambridge, 2001.
- [47] R. d. U. o. Cambridge, "Chapter One Superconductivity," [Online]. Available: <https://www.repository.cam.ac.uk/bitstream/handle/1810/34597/Chapter%201.pdf>. [Acedido em 04 Novembro 2018].
- [48] C. Safranski, "Resistance of the Superconducting Material YBCO," California Polytechnic State University, San Luis Obispo, California, EUA, 2010.
- [49] A. Gomes, "Óxidos supercondutores de ítrio, bário e cobre dopados com granada de ítrio e ferro," Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2014.
- [50] J. Tholence, "Superconductivity of La₂CuO₄ and YBa₂Cu₃O₇," *Physica B+C*, vol. 148, nº 1-3, pp. 353-356, 1987.
- [51] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey e T. R. Askew, "A New High-Temperature Superconductor: Bi₂Sr_{3-x}CaxCu₂O_{8+y}," *American Association for the Advancement of Science*, vol. 239, nº 4843, pp. 1015-1017, 1988.
- [52] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi e T. Asano, "A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, pp. L209-L210, 1988.
- [53] E. Carlidge, "Superconductivity record sparks wave of follow-up physics," *nature*, 17 Agosto 2015. [Online]. Available: <https://www.nature.com/news/superconductivity-record-sparks-wave-of-follow-up-physics-1.18191>. [Acedido em 22 Fevereiro 2019].
- [54] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. Eremets, A. Drozdov, I. Troyan, N. Hirao e Y. Ohishi, "Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride," *Nature physics*, vol. 12, pp. 835-838, 2016.
- [55] Y. Jee, C.-J. Kim, T.-H. Sung e G.-W. Hong, "Top-seeded melt growth of Y-Ba-Cu-O superconductor with multiseeding," *Superconductor Science and Technology*, vol. 13, pp. 195-201, 1999.
- [56] D. Cardwell, Y.-H. Shi, N. Babu, S. Pathak, A. Dennis e K. Iida, "Top-seeded melt growth of Gd-Ba-Cu-O single grain superconductors," *Superconductor Science and Technology*, vol. 23, nº 3, pp. 1-9, 2010.
- [57] M. Ainslie, "World Record, High Magnetic Fields from Bulk Superconductors," University of Cambridge, Cambridge, 2015.
- [58] S. Jin, "Melt Textured Growth: Related Process and Its Characterization," em *Advances in Superconductivity II*, Springer, 1989, pp. 257-262.
- [59] B. Closas, "Superconducting joining of Melt Textured YBCO bulks," Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 2016.
- [60] P. Fox, E. Hardman, G. Tatlock e D. McCartney, "The growth of melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors," *Superconductor Science and Technology*, vol. 11, nº 6, pp. 541-549, 1998.
- [61] Z. Lian, Z. Pingxiang, J. Ping, W. Jingrong e W. Xiazou, "The properties of YBCO superconductors prepared by a new approach: the 'powder melting process'," *Superconductor Science and Technology*, vol. 3, pp. 490-492, 1990.
- [62] V. Sytnikov, V. Vysotsky, I. Radchenko e N. Polyakova, "1G versus 2G-comparison from the practical standpoint for HTS power cables use," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 97, pp. 1-4, 2008.
- [63] M. Rupich, X. Li, C. Thieme, S. Fleshler, D. Buczek e J. Slack, "Advances in second generation high temperature superconducting wire manufacturing and R&D at American Superconductor Corporation," *Superconductor Science and Technology*, vol. 23, nº 1, pp. 1-9, 2009.
- [64] C. Briant, E. Hall, K. Lay e I. Tkaczyk, "Microstructural evolution of the BSCCO-2223 during powder-in-tube processing," *Journal of Materials Research*, vol. 9, nº 11, pp. 2789-2808, 1994.
- [65] A. Goyal, M. Paranthaman e U. Schoop, "The RABiTS Approach: Using Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrates for High-Performance YBCO Superconductors," *High-Performance YBCO-Coated Superconductor Wires*, vol. 29, nº 8, pp. 552-561, 2004.
- [66] Y. Zhang, T. Fukushima e H. Sakamoto, "Progress in Production and Performance of Second Generation (2G) HTS wire for Practical Applications," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 24, nº 5, pp. 1-5, 2014.

- [67] F. Gomory, M. Mosat e J. Souc, "Superconducting Fault Current Limiter Operating in Liquid Nitrogen," *IEEE*, pp. 650-653, 2014.
- [68] D. Sharma e K. Sahay, "Basic Concepts of Superconducting Fault Current Limiter," *2016 IEEE 1st International Conference on Power Electronics, Intelligent Control and Energy Systems (ICPEICES)*, pp. 1-5, 2016.
- [69] F. Liang, W. Yuan, C. Baldan, M. Zhang e J. Lamas, "Modeling and Experiment of the Current Limiting Performance of a Resistive Superconducting Fault Current Limiter in the Experimental System," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, pp. 2669-2681, 2015.
- [70] P. Malkin e M. Pagonis, "The Design of Fully Superconducting Power Networks for Future Aircraft Propulsion," *Conference: 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, pp. 1-8, 2013.
- [71] A. Morandi, L. Trevisani, P. Ribani, M. Fabbri, L. Martini e M. Bocchi, "Superconducting Transformers: Key Design Aspects for Power Applications," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 97, pp. 1-9, 2008.
- [72] B. McConell, S. Mehta e M. Walker, "HTS Transformers," *IEEE Power Engineering Review*, vol. 20, n° 6, pp. 7-11, 2000.
- [73] P. Figueira, "Projecto e construção de um transformador de potência supercondutor," Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2013.
- [74] J. Oestergaard, J. Okholm, K. Lomholt e O. Toennesen, "Energy losses of superconducting power transmission cables in the grid," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 11, pp. 2375-2378, 2001.
- [75] T. Masuda, H. Yumura, M. Watanabe, H. Takigawa e Y. Ashibe, "High-temperature Superconducting Cable Technology and Development Trends," *SEI TECHNICAL REVIEW*, vol. 59, pp. 8-13, 2005.
- [76] J. Pina, *Armazenamento de Energia em Eletromagnetos Supercondutores*, Monte da Caparica: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [77] C. Luongo, "Superconducting Storage Systems: An Overview," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 32, n° 4, pp. 2214-2223, 1996.
- [78] R. Holla, "Energy Storage Methods - Superconducting Magnetic Energy Storage - A Review," *Journal of Undergraduate Research at the University of Illinois at Chicago*, vol. 5, pp. 49-54, 2015.
- [79] C.-S. Hsu e W.-J. Lee, "Superconducting Magnetic Energy Storage for Power System Applications," *IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS*, vol. 29, n° 6, pp. 990-996, 1993.
- [80] X. Luo, J. Wang, M. Dooner e J. Clarke, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Applied Energy*, vol. 137, pp. 511-536, 2015.
- [81] J. Pina, *Volantes Inerciais com Chumaceiras Supercondutoras (Flywheels with Superconducting Bearings)*, Monte da Caparica: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [82] T. Ji-qiang, L. Gang e F. Jian-cheng, "Superconducting Energy Storage Flywheel - An Attractive Technology for Energy Storage," *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, vol. 15, n° 1, pp. 76-83, 2010.
- [83] A. Ferreira, G. Sotelo, W. Suemitsu, L. Rolim, M. Neves e R. Nicolsky, "A superconducting high-speed flywheel energy storage system," *Physica C: Superconductivity*, Vols. %1 de %2408-410, pp. 930-931, 2004.
- [84] T. Ichihara, K. Matsunaga, M. Kita, M. Isono, K. Yoshii, H. Takabayashi e N. Koshizuka, "Application of Superconducting Magnetic Bearings to a 10 kWh-Class Flywheel Energy Storage System," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 15, n° 2, pp. 2245-2248, 2005.
- [85] N. Koshizuka, F. Ishikawa, H. Nasu, M. Murakami, K. Matsunaga, S. Saito, Y. Nakamura e H. Yamamoto, "Present status of R&D on superconducting magnetic bearing technologies for flywheel energy storage system," *Physica C: Superconductivity*, Vols. %1 de %2378-381, pp. 11-17, 2002.
- [86] P. Ribeiro, B. Johnson e Y. Liu, "Energy Storage Systems for Advanced Power Applications," *Proceedings of the IEEE*, vol. 89, n° 12, pp. 1744-1756, 2001.

- [87] A. A. b. T. F. Scientific, "Especificação de Produto do Óxido de Ítrio," 2018. [Online]. Available: <https://www.alfa.com/pt/prodspec/011181>. [Acedido em 14 Novembro 2018].
- [88] Sigma-Aldrich, "Especificação de Produto do Carbonato de Bário," 2018. [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/23/237108/237108-BULK____SIGALD____.pdf. [Acedido em 14 Novembro 2018].
- [89] A. A. b. T. F. Scientific, "Especificação de Produto do Óxido de Cobre," 2018. [Online]. Available: <https://www.alfa.com/pt/prodspec/033307>. [Acedido em 14 Novembro 2018].
- [90] J. Yakhmi, R. Iyer e A. Umarji, "Superconductivity characteristics of the system Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_{4-x}," *Phase Transitions: A Multinational Journal*, vol. 10, pp. 49-59, 1987.
- [91] J. Durrell, A. Dennis, M. Ainslie, K. Palmer e A. Campbell, "A trapped field of 17.6 T in melt-processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel," *Superconductor Science and Technology*, vol. 27, nº 8, pp. 1-5, 2014.
- [92] Y. Setoyama, J.-i. Shimoyama, T. Motoki, K. Kishio, S. Awaji, K. Kon, N. Ichikawa, S. Inamori e K. Naito, "Effects of densification of precursor pellets on microstructures and critical current properties of YBCO melt-textured bulks," *Physica C: Superconductivity and its applications*, vol. 531, pp. 79-84, 2016.
- [93] R. Kamat, T. Vittal Rao, K. Pillai, VaidyaV.N. e D. Sood, "Preparation of high grade YBCO powders and pellets through the glycerol route," *Physica C: Superconductivity*, vol. 181, nº 4-6, pp. 245-251, 1991.
- [94] 3DPotter, "3DPotter "The only Dedicated 3D Ceramic printer using Real clay"," 2018. [Online]. Available: <https://3dpotter.com/printers/micro-8>. [Acedido em 08 Janeiro 2019].
- [95] Ultimaker, "Ultimaker Cura," Ultimaker BV, 2019. [Online]. Available: <https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura>. [Acedido em 04 Setembro 2019].
- [96] Simplify3D, "Simplify3D," 2019. [Online]. Available: <https://www.simplify3d.com/>. [Acedido em 16 Fevereiro 2019].
- [97] T. Ngo, A. Kashani e K. Nguyen, "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges," *Composites Part B: Engineering*, vol. 143, pp. 172-196, 2018.
- [98] A. Azzolini, V. Sglavo e J. Downs, "Novel method for the identification of the maximum solid loading suitable for optimal extrusion of ceramic pastes," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 3, nº 1, pp. 7-16, 2014.
- [99] C. Impact, "Match! Phase Identification from Powder Diffraction," 2018. [Online]. Available: <http://www.crystalimpact.com/match/>. [Acedido em 01 Dezembro 2018].
- [100] J. Epp, "4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization," em *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, ScienceDirect, 2016, pp. 81-124.
- [101] A. Jha e N. Khare, "Strongly enhanced pinning force density in YBCO-BaTiO₃ nanocomposite superconductor," *Physica C: Superconductivity*, vol. 469, nº 14, pp. 810-813, 2009.
- [102] I. Rozhdestvenskaya, T. Ivanova e O. Frank-Kamenetskaya, "Crystal structure of the superconducting infinite-chain cuprate Ba₂Cu_{2.89}O_{6-y}," *Physica C: Superconductivity*, vol. 311, nº 3-4, pp. 239-245, 1999.
- [103] N. Datta e J. Jeffery, "the Crystal Structure of Paralemaconite, Cu₁₂Cu₄O₁₄," *Acta Crystallographica*, vol. B34, pp. 22-26, 1978.
- [104] D. Bevan, J. Mohyla, B. Hoskins e R. Steen, "The crystal structures of some Vernier phases in the yttrium oxide-fluoride system," International Nuclear Information System, 1990.
- [105] A. Bertinotti, J. Hammann, D. Luzet e E. Vincent, "Structure of a new type of satellite phase in YBa₂Cu₃O_{7-x}," *Physica C: Superconductivity*, vol. 160, nº 3-4, pp. 227-234, 1989.
- [106] A. Gabovich, "Cristalização," em *Superconductors New Developments*, InTech, 2015, pp. 42-44.
- [107] E. Hannachi, Y. Slimani, A. Manikandan e F. Azzouz, "Magneto-resistivity and magnetization investigations of YBCO superconductor added by nano-wires and nano-particles of titanium oxide," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, nº 9, pp. 8805-8813, 2019.
- [108] A. Yildiz, K. Kocabas e G. Akyuz, "Dependence of the Structural, Electrical and Magnetic Properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} Bulk Superconductor on the Ag Doping," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 25, nº 5, pp. 1459-1467, 2012.

- [109] W. Groenewoud, "Chapter 2 - Thermogravimetry," *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, pp. 61-75, 2001.
- [110] A. Coats e J. Redfern, "Thermogravimetric analysis. A review," *Analyst*, vol. 88, nº 1053, pp. 906-924, 1963.
- [111] "Instruments for Thermogravimetry," Linseis, 2019. [Online]. Available: <https://www.linseis.com/en/products/thermogravimetry/>. [Acedido em 02 Junho 2019].
- [112] LED&MAT, "Análise Térmica (TG-DSC/DTA). O Que é?," IPN (Instituto Pedro Nunes), [Online]. Available: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>. [Acedido em 02 Junho 2019].
- [113] R. Karoui, "Chapter 15 - Food Authenticity and Fraud," em *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Lens Cedex, França, Faculté des Sciences Jean Perrin, Université d'Artois, 2012, pp. 499-510.
- [114] G. Chen, J. Chen e J. Peng, "Homogeneous precipitation synthesis of BaCO₃ powders with needle-like morphology," *Green Processing and Synthesis*, vol. 7, nº 3, pp. 1-6, 2017.
- [115] C. Bishop, "5 - Process Diagnostics and Coating Characteristics," em *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, Elsevier, 2011, pp. 85-128.
- [116] R. Nave, "Hall Effect," HyperPhysics, [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/magnetic/Hall.html>. [Acedido em 06 Junho 2019].
- [117] R. Soulen, "Possible explanation for the shape of I-V curves of superconductors and a more meaningful definition of I_c," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 3, nº 1, pp. 1261-1264, 1993.
- [118] L. Goodrich, A. Srivastava e H. Wada, "n-value and second derivative of the superconductor voltage-current characteristic," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 3, nº 1, pp. 1265-1268, 1993.
- [119] A. Harabor, P. Rotaru, N. Harabor, P. Nozar e A. Rotaru, "Orthorhombic YBCO-123 ceramic oxide superconductor: Structural, resistive and thermal properties," *Ceramics International*, vol. 45, nº 2, pp. 2899-2907, 2019.
- [120] S. Suasmoro, M. Khalfi, G. Trolliard e D. Smith, "Microstructural and electrical characterization of bulk YBa₂Cu₃O_{7-x} ceramics," *Ceramics International*, vol. 38, nº 1, pp. 29-38, 2012.
- [121] R. Duckworth, J. Pfothner, J. Lue, M. Gouge, D. Lee e D. Kroeger, "Quench dynamics in silver coated YBCO tapes," *AIP Conference Proceedings*, vol. 614, nº 1, pp. 313-320, 2002.
- [122] B. Bozzo, P. Diko e X. Obradors, "Influence of crystal plane on the welding quality of YBCO bulk superconductor," *Materials Science and Engineering B*, vol. 151, nº 1, pp. 107-110, 2008.
- [123] D. Dew-Hughes, "The critical current of superconductors: an historical review," *Low temperature physics*, vol. 27, nº 9, pp. 713-722, 2001.
- [124] W. Huang, K. Hung e J. Shen, "Magnetic hysteresis of transport critical current in polycrystalline YBCO," *Physica C: Superconductivity*, vol. 208, nº 1-2, pp. 7-10, 1993.
- [125] S. Senoussi, "Review of the critical current densities and magnetic irreversibilities in high T_c superconductors," *Journal de Physique Archives*, vol. 2, pp. 1041-1257, 1992.
- [126] P. Arendt, L. Civale, S. Foltyn, J. Groves e S. Kreiskott, "High critical current YBCO coated conductors based on IBAD MgO," *Physica C: Superconductivity*, Vols. 341-342, pp. 795-800, 2004.
- [127] H.-S. Shin, A. Nisay, M. Dedicataria e K. Sim, "Establishment of an easy I_c measurement method of HTS superconducting tapes using clipped voltage taps," *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, vol. 16, pp. 29-32, 2014.
- [128] X. Wei, E. Peng, Y. Xie, J. Xue, J. Wang e J. Ding, "Extrusion printing of designed three-dimensional YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor with milled precursor powder," *Journal of Materials Chemistry C*, nº 13, pp. 3382-3389, 2017.
- [129] Z. Zhu, D. Gao, C. Dong, G. Yang, J. Zhang e D. Xue, "Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in YBCO nanoparticles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 3859-3863, 2012.
- [130] S. Hasanain, N. Akhtar e A. Mumtaz, "Particle size dependence of the superconductivity and ferromagnetism in YBCO nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, nº 5, pp. 1953-1960, 2011.

- [131] F. Blunt, A. Perry, A. Campbell e R. Siu, "An investigation of the appearance of positive magnetic moments on field cooling some superconductors," *Physica C: Superconductivity*, vol. 175, nº 5-6, pp. 539-544, 1991.
- [132] C. Bean, "Magnetization of High-Field Superconductors," *Physical Review Letters*, vol. 36, nº 1, pp. 31-39, 1964.
- [133] H. Wiesinger, F. Sauerzopf e H. Weber, "On the calculation of J_c from magnetization measurements on superconductors," *Physica C: Superconductivity*, vol. 203, nº 1-2, pp. 121-128, 1992.
- [134] P. Peczkowski, P. Szterner, M. Kowalik e W. Woch, "Effects of Forming Pressure on Physicochemical Properties of YBCO ceramics," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, nº 9, pp. 2719-2732, 2018.
- [135] G. Chen e P. Liu, "Chapter One - General Introduction to Porous Materials," em *Porous Materials Processing and Applications*, Butterworth Heinemann, 2014, pp. 11-15.
- [136] A. Demarch, O. Montedo e E. Angioletto, "Comparison of Methods for Determining the Water Absorption of Glazed Porcelain Stoneware Ceramic Tiles," *Materials Research*, vol. 20, pp. 637-643, 2017.
- [137] A. International, "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products," 2006. [Online]. Available: [http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C373-88\(2006\)](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C373-88(2006)). [Acedido em 12 Agosto 2019].
- [138] A. Knizhnik, G. Shter, G. Grader, G. Reisner e Y. Eckstein, "Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO," *Physica C: Superconductivity*, vol. 400, nº 1-2, pp. 25-35, 2003.
- [139] N. Kumar, T. Rajasekharan e V. Seshubai, "Preform optimization in infiltration growth process: An efficient method to improve the superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$," *Physica C: Superconductivity*, vol. 495, pp. 55-65, 2013.
- [140] N. Alford e J. Birchall, "Processing, properties and devices in high- T_c superconductors," *Superconductor Science and Technology*, vol. 3, pp. 1-7, 1990.
- [141] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto e S. Gotoh, "Large Levitation Force due to Flux Pinning in YBaCuO Superconductors Fabricated by Melt-Powder-Melt-Growth Process," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, pp. 1991-1994, 1990.
- [142] Z. Yu, W. Feng, Z. Gu e C. Wen, "Dynamic Electromagnetic Behaviors of High-Temperature Superconductor Levitation System Based on YBCO Material from 3D Perspective," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pp. 1-16, 2019.
- [143] J. Hull e M. Murakami, "Applications of Bulk High-Temperature Superconductors," *Proceedings of the IEEE*, vol. 92, nº 10, pp. 1705-1718, 2004.
- [144] Sigma-Aldrich, "Especificação de Produto de Nitrato de Ítrio Hexahidratado," 2019. [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/23/237957/237957-BULK_____ALDRICH_.pdf. [Acedido em 04 Setembro 2019].
- [145] A. A. b. T. F. Scientific, "Especificação de Produto do Nitrato de Bário," 2019. [Online]. Available: <https://www.alfa.com/pt/prodspec/012194>. [Acedido em 04 Setembro 2019].
- [146] H. Fluka, "Especificação de Produto do Nitrato de Cobre Trihidratado," 2018. [Online]. Available: https://www.honeywellmsds.com/ehswww/hon/result/report.jsp?P_LANGU=E&P_SYS=1&P_SN=605&P_REP=000000000000000000022&P_RES=235. [Acedido em 04 Setembro 2019].
- [147] W.-J. Jang, M. Hasegawa, H. Takei e M. Kinoshita, "Growth, structure and properties of $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ single crystal," *Journal of Crystal Growth*, vol. 141, nº 1-2, pp. 153-158, 1994.

ANEXOS

Anexo 1

Foi decidido incorporar em anexo os resultados obtidos da amostra D. O motivo para a colocação em anexo deve-se o facto dos resultados obtidos não se aproximarem dos das restantes amostras impressas, apesar da amostra D apresentar boas propriedades eléctricas e o efeito de Meissner-Ochsenfeld. Para além desta amostra será também anexada os espectros de DRX das amostras provenientes da tentativa do processo sol-gel.

Neste processo sol-gel foi utilizado em detrimento de óxidos e do carbonato de bário, nitrato de ítrio hexahidratado (III) ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Sigma-Aldrich [144], nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) da Alfa Aesar [145] e nitrato de cobre trihidratado (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da Honeywell [146]. Inicialmente da literatura, foi utilizado ácido cítrico, no entanto as amostras de DRX das 3 amostras, aqui apresentadas, dizem respeito à utilização de ácido oleico de forma a formar oleatos em detrimento de citratos complexados. Seguiu-se a utilização destes nitratos, respeitando a estequiometria para o YBCO, $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$.

Foi colocada uma determinada quantidade de ácido oleico, 1 ml para 1,74 g da soma dos reagentes, na mistura de nitratos, respeitando a estequiometria desejada do YBCO. Na primeira amostra (amostra 1) deixou-se 5 minutos a 150°C numa placa de aquecimento, aumentando para 200°C durante mais 5 minutos e por fim permaneceu durante 15 minutos a 275°C até reagir totalmente. Posteriormente foi colocado uma determinada quantidade da pasta número 3, que forma a amostra C mostrada na preparação das pastas, 1 g desta pré-mistura YBCO para 171,2 μL do veículo da pasta número 3 sem a inclusão do surfactante. Tentou-se imprimir um paralelepípedo, que no início assemelhava-se um pouco a essa forma mas no entanto posteriormente perdeu a forma, na figura 1 é apresentada a forma acabada de imprimir.

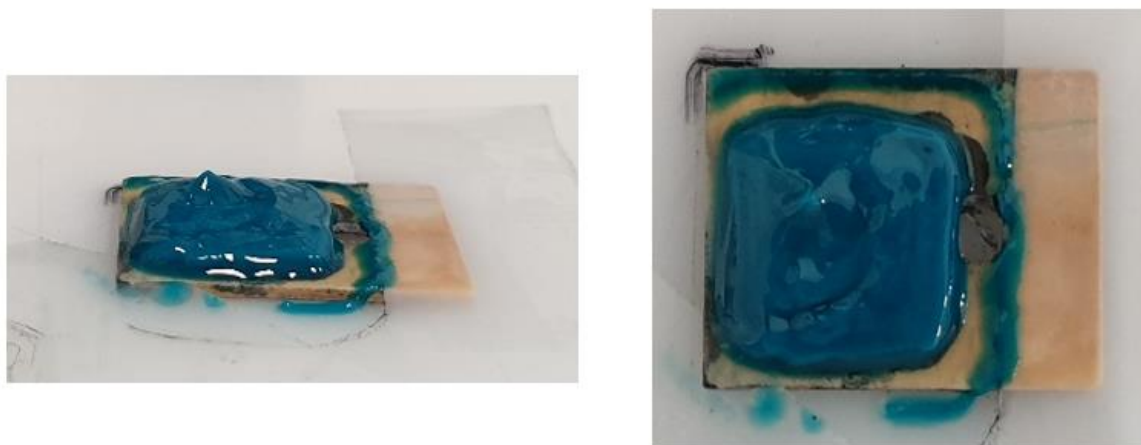


Figura 1 – Peça impressa com a pré-mistura de oleatos contendo o veículo da pasta número 3 sem o surfactante.

Na figura 2 é apresentado então o espectro de DRX em comparação com a fase que diz respeito ao YBCO 123 de referência, esta amostra após ser impressa repousou no frigorífico de forma a tentar manter a forma o máximo possível e levada posteriormente ao forno durante 15 h a 950°C.

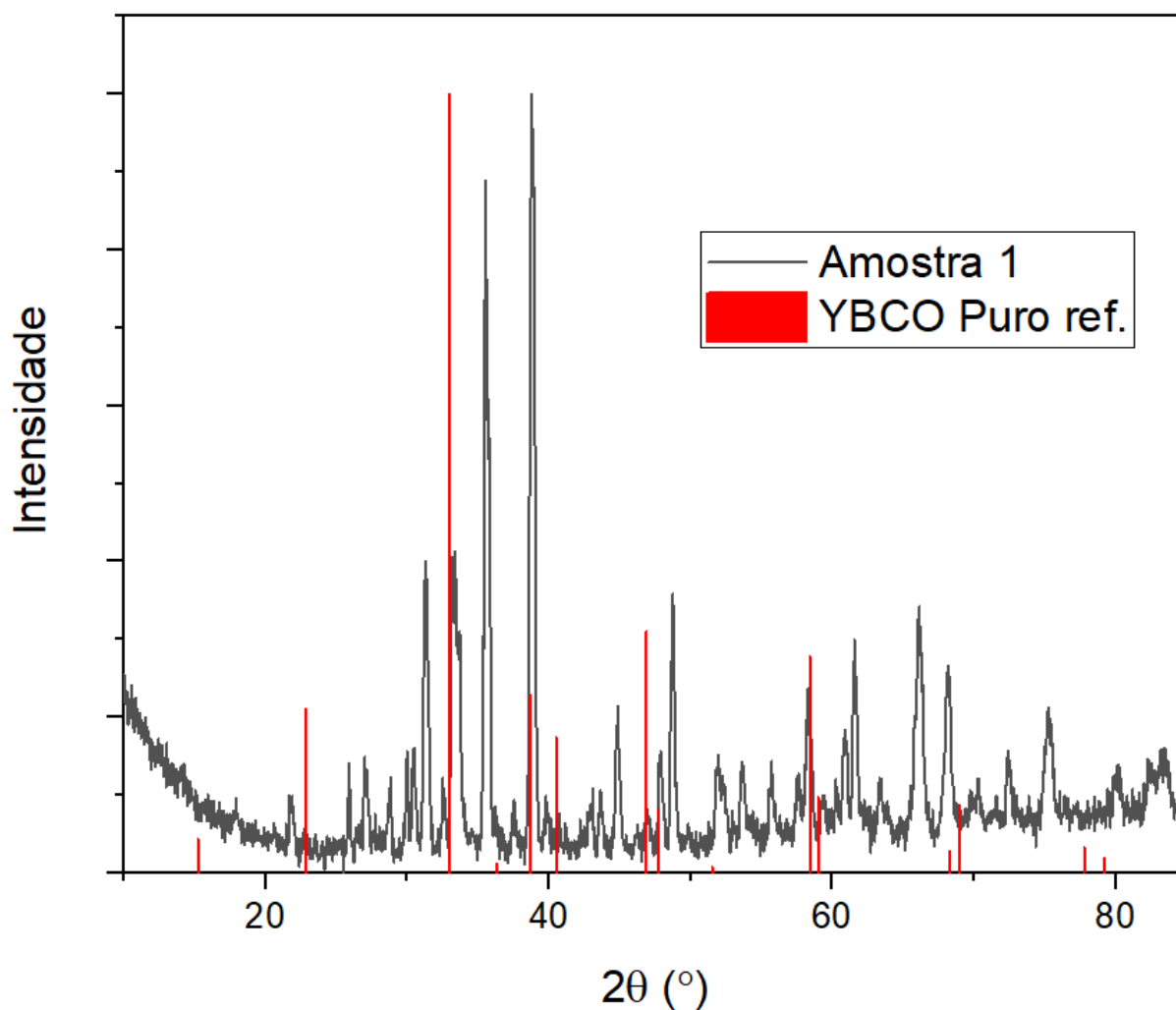


Figura 2 – Espectro de DRX da amostra 1 em comparação com o YBCO 123 puro.

Como se pode observar do gráfico da figura 2 de facto o obtido não diz respeito ao YBCO 123, no entanto uma das fases o que se destacou foi o $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ pertencente à família do supercondutor YBCO 123, que se deve à substituição do bário por ítrio, sendo o seu sistema ortorrômbico, tal e qual o YBCO 123 [147]. Para além desta fase, surgiu o CuO provavelmente da formação do óxido de cobre a altas temperaturas proveniente do nitrato de cobre, como se pode observar na figura 3.

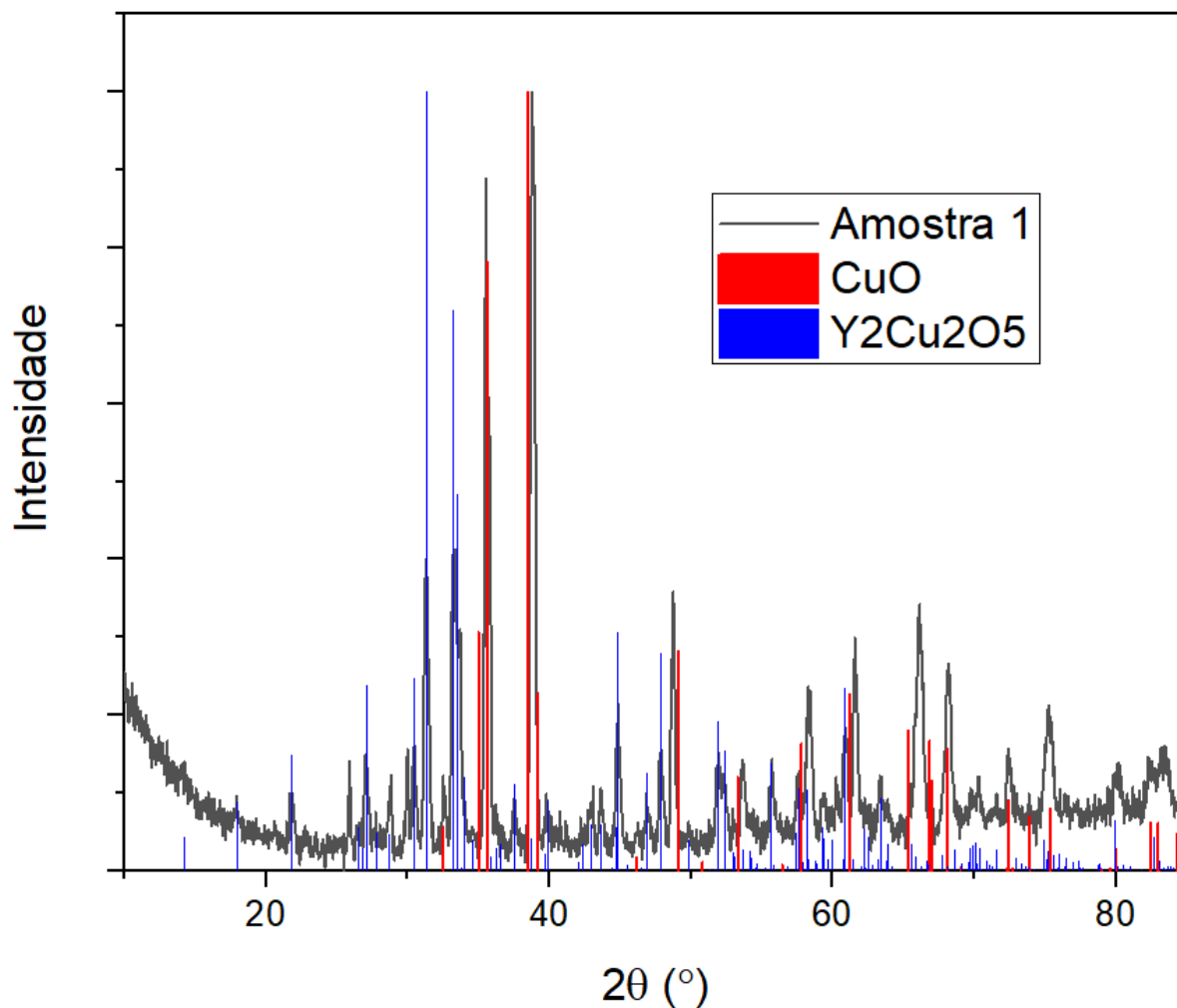


Figura 3 – Espectro de DRX da amostra 1 em comparação com as fases de CuO e $Y_2Cu_2O_5$.

As amostras 2 e 3 não foram impressas, foram retiradas diretamente do obtido após o processo térmico que originou os oleatos. O que varia entre ambas as amostras é os passos neste processo térmico, a amostra 2 seguiu os 3 passos mencionados atrás enquanto a amostra 3 permaneceu apenas nos 200°C.

Na figura 4 é apresentado os espectros de DRX para estas duas amostras, da observação dos gráficos das duas imagens podemos comprovar que de facto não estamos na presença de YBCO 123.

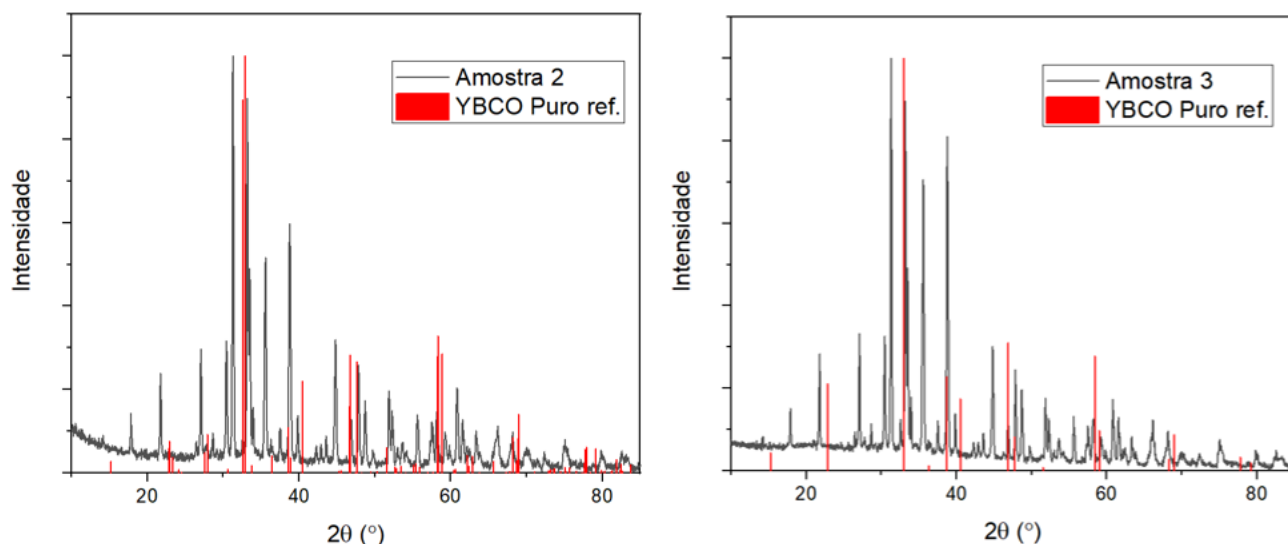


Figura 4 – Espectros de DRX das amostras 2 (gráfico da esquerda) e 3 (gráfico da direita) com a apresentação da fase de YBCO 123 puro.

Verificaram-se uma vez mais a presença de CuO e da fase da família do YBCO 123, o $Y_2Cu_2O_5$. No entanto, na amostra 3 houve o surgimento de mais uma fase, o Cu_4O_3 , também conhecida como paramelaconite que já foi referida mais atrás no corpo da dissertação, o seu surgimento pode dever-se à falta de oxigenação aquando do processo de sinterização, apresentadas na figura 5.

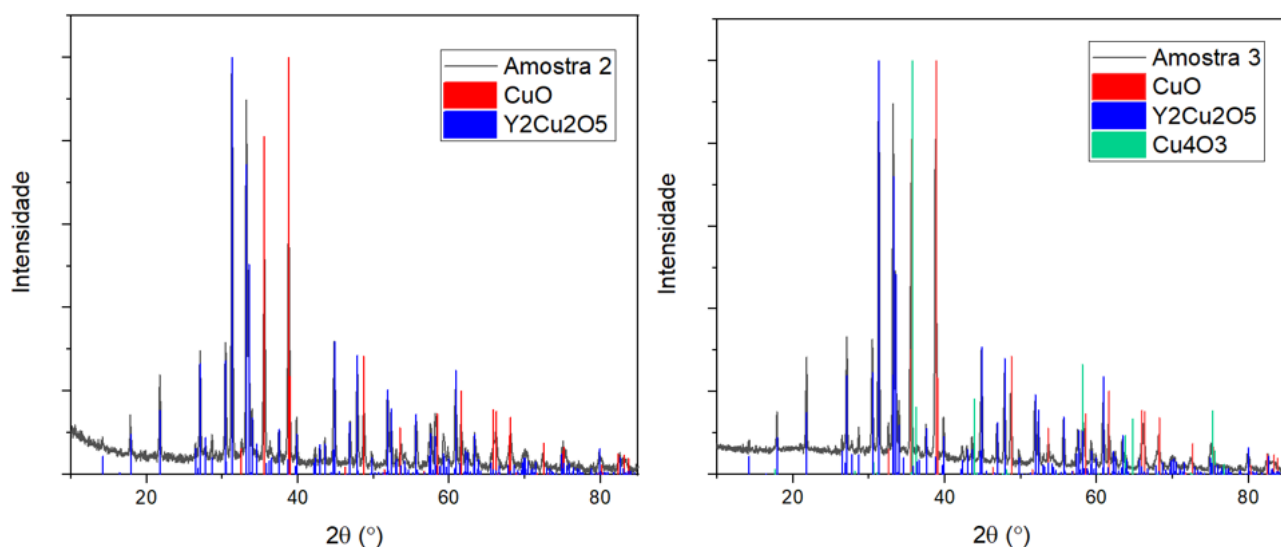


Figura 5 – Espectro de DRX das amostras 2 (gráfico da esquerda) e 3 (gráfico da direita) com a apresentação das fases consideradas parasíticas.

A amostra D como já foi apresentada é constituída por um álcool e por um ácido, na proporção de 1 g de pré-mistura YBCO 123 para 266,7 μ L de agente ligante. Na figura 6 está presente o espectro de DRX desta amostra, muito distinta dos espectros obtidos para as outras amostras sinterizadas, com o sinal a não ser tão limpo como era pretendido.

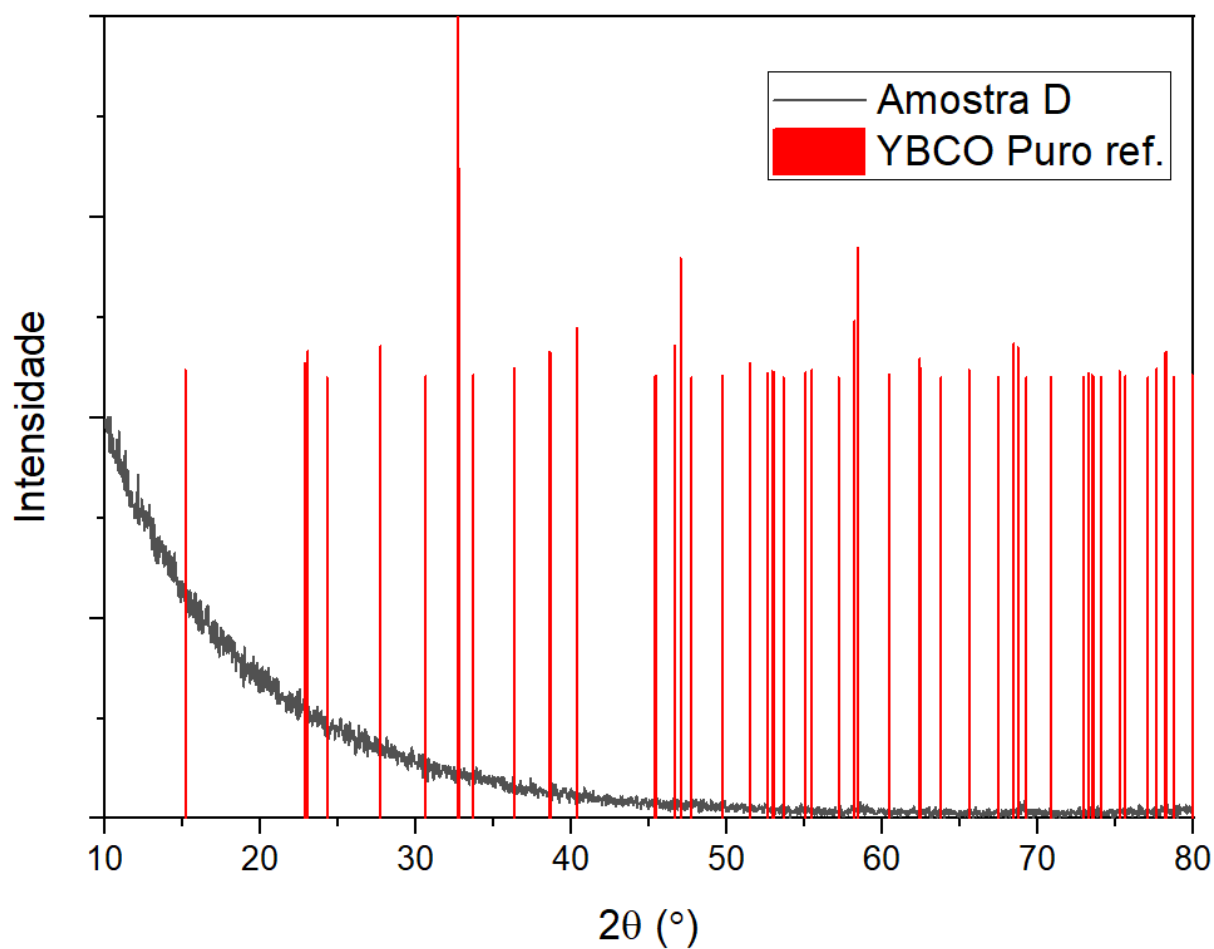


Figura 6 – Espectro de DRX da amostra D em comparação com a fase do YBCO 123.

Como se pode observar da figura anterior, os picos principais são muito tênues, indicativo de que os raios de difração raio-x podem ter falhado na amostra ou por não se estar na presença de YBCO 123. No entanto os picos principais, embora muito ligeiros, verifica-se que existe algo em $2\theta = 58,5^\circ$ e em $2\theta = 69,0^\circ$.

Anexo 2

A análise da resistividade em função da temperatura através do efeito de Hall não foi conclusiva, sem a obtenção dos resultados esperados para o material YBCO. Por esse motivo foi decidido colocar em anexo o estudado e analisado, com os gráficos da resistividade vs temperatura para uma peça impressa (Amostra A) de espessura 1 mm e de duas *pellets* prensadas de acordo com a pressão calculada na equação 7, onde se variou o método de processamento da reacção no estado sólido, almofariz de ágata e moinho de café.

A amostra A utilizada nesta análise é de geometria quadrada, de 5x5 mm e como já mencionado de espessura 1 mm, as *pellets* prensadas possuem $D = 13$ mm, correspondendo à medida do molde da prensa e aplicada uma pressão de 3,25 t, com espessura de 1,1 mm.

Na figura 7 é apresentado o gráfico da resistividade em função da temperatura e da corrente aplicada, este valor de corrente é gerado a partir de uma diferença de potencial aplicado nos quatro contactos da peça. Foi necessário diminuir este valor de corrente devido às curvas IV obtidas no efeito de Hall, que apenas com valores mais baixos de corrente conseguiria produzir uma curva IV perto da ideal. Como resultado o que se observou foi precisamente o que não se pretendia, um aumento da resistividade com o decréscimo da temperatura.

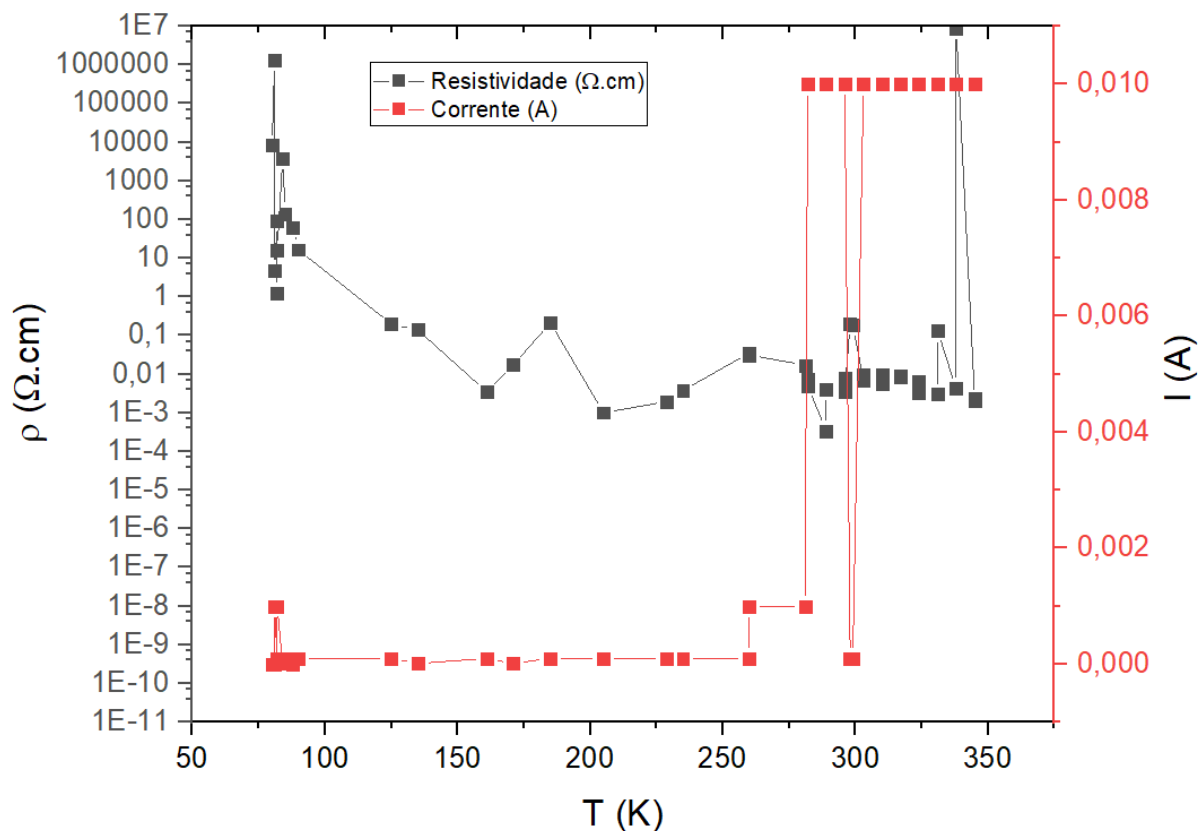


Figura 7 – Resistividade em função da temperatura e corrente injectada para uma amostra A.

Devido ao facto de se obterem resultados distintos consoante a corrente aplicada, realizou-se esse estudo para as *pellets* com a variação do método de processamento. Na figura 8 é apresentado o gráfico para a *pellet* produzida em almofariz com a aplicação de 0,1, 1 e 10 mA.

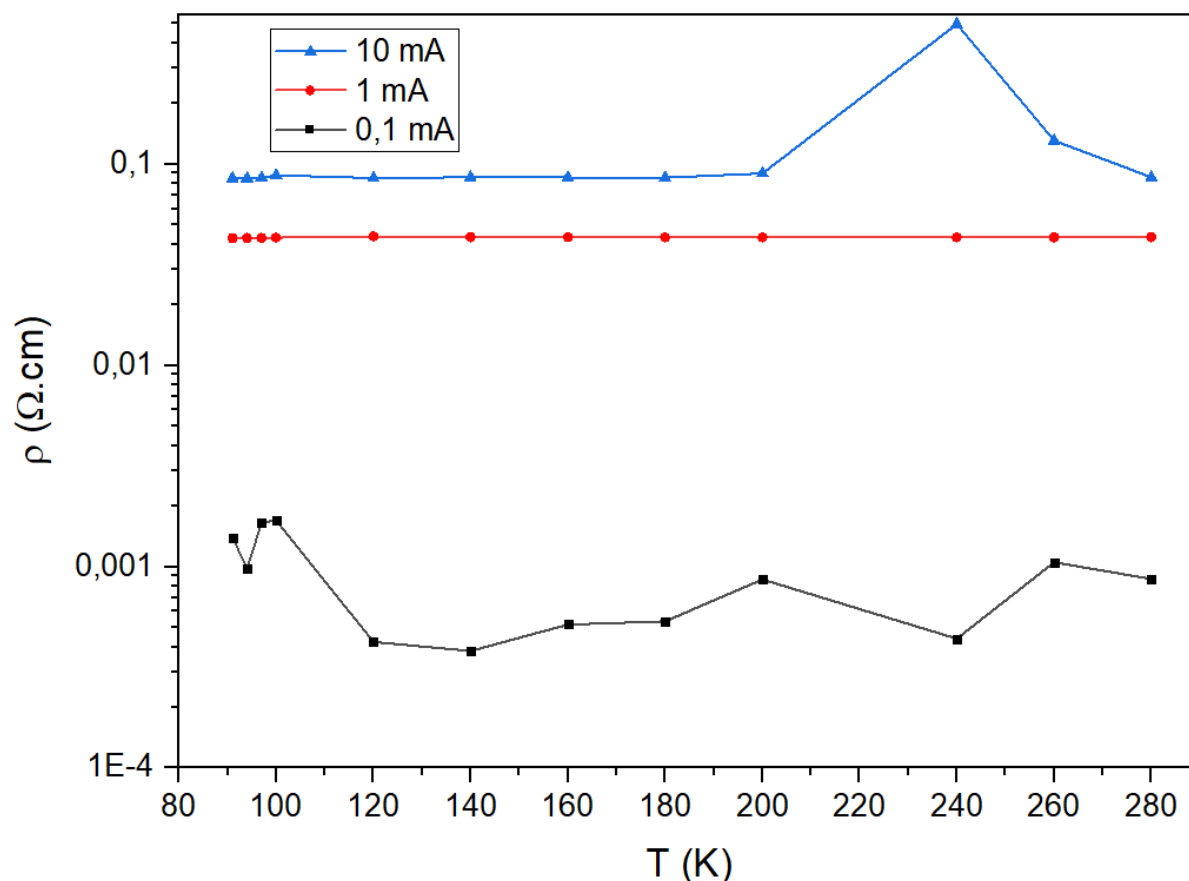


Figura 8 – Resistividade em função da temperatura e corrente aplicada para uma *pellet* produzida em almofariz de ágata e prensada com 3,25 t.

Pode-se concluir então que, quanto mais baixa a corrente a aplicar, verifica-se o efeito contraditório, a resistividade começa a subir com o decréscimo de corrente aquando da aproximação de T_c do YBCO. No caso da *pellet* produzida em moinho de café e também prensada com 3,25 t, quando aplicada uma corrente de 10 mA existe um decréscimo muito ligeiro, nada do expectável para este tipo de material, quando aplicada uma corrente de 20 mA, ocorrendo o mesmo efeito quando aplicado 0,1 mA no caso da *pellet* produzida em almofariz (ver figura 9).

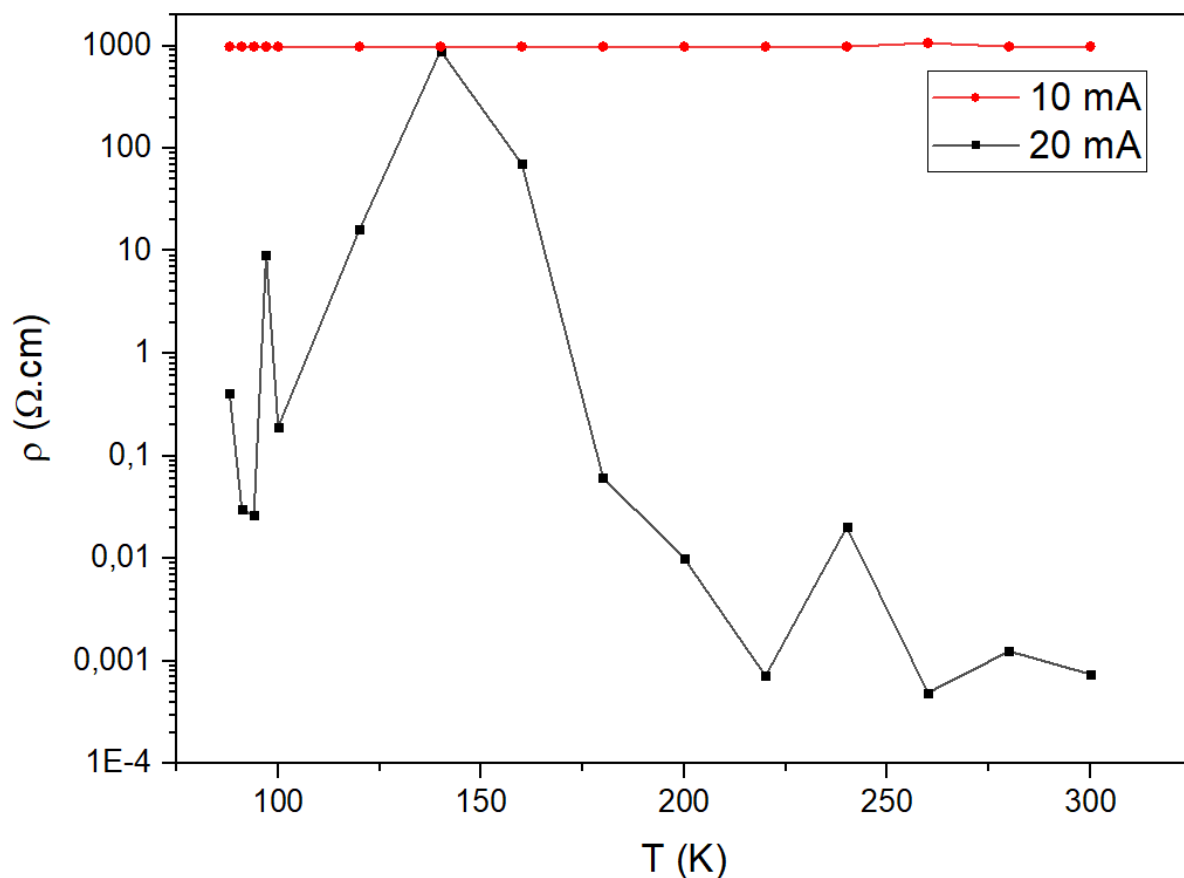


Figura 9 – Resistividade em função da temperatura e corrente aplicada para uma *pellet* produzida em moinho de café e prensada com 3,25 t.

Efectivamente para alguns valores de corrente conseguem-se obter aproximações do decréscimo da resistividade com a temperatura mas está longe do pretendido, não ocorrem decréscimos abruptos o que demonstra que esta técnica não é a correcta para estudo, sendo ideal para o estudo de filmes finos.

Para além do estudo de efeito de Hall nestas amostras, foram analisadas tiras de YBCO impressas para o estudo da resistividade em função da temperatura (apresentada no corpo principal da dissertação, no sub-capítulo 6.4.1). A amostra A e D obtiveram resultados satisfatórios neste campo, no entanto a amostra B 800 e B 1100 tiveram comportamentos distintos destas, conforme observado nas figuras 10 e 11.

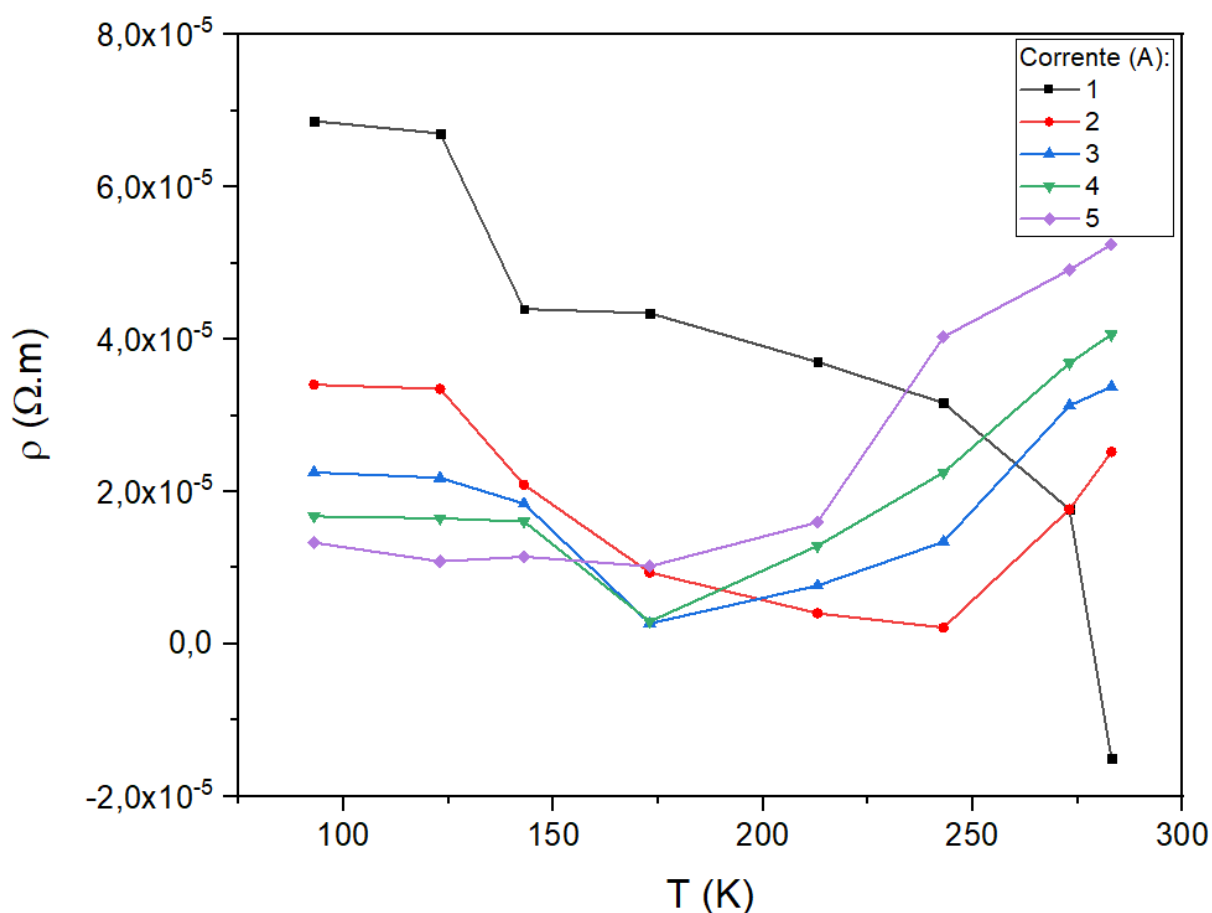


Figura 10 – Resistividade vs Temperatura para a tira de de dimensões 3,7 X 5,9 X 41 mm (amostra B 800).

Na figura 10 observa-se que quando aplicada uma corrente baixa como 1 A o comportamento esperado é o oposto, com o aumento da resistividade com o decréscimo da temperatura, verificando-se o mesmo quando a corrente é de 2 A. Contudo para correntes mais elevadas, o comportamento inverte-se e quando aplicada uma corrente mais elevada como 5 A a resistividade decresce a partir de 250 K. Apesar deste decréscimo com a temperatura, a resistividade mantém-se estável perto da T_c do YBCO (93 K), com uma ligeira subida de resistividade. De notar que o valor de resistividade é mais baixo precisamente quando aplicada uma corrente mais elevada (5 A), sem explicação para este acontecimento.

Ambas as amostras são constituintes da mesma pasta variando-se o *loading* apenas, o que explica o comportamento idêntico em ambos os gráficos das figuras 10 e 11. Na figura 11 com o aumentar da corrente, a resistividade mínima é inferior, verificando-se o mesmo fenómeno que na amostra B 800, uma corrente mais baixa gera uma resistividade mais elevada na região de transição do YBCO. Na corrente aplicada de 5 A visualiza-se uma quebra de valores entre 175 K e 125 K motivada por oscilações muito elevadas nos valores de tensão que impossibilitaram a sua tiragem.

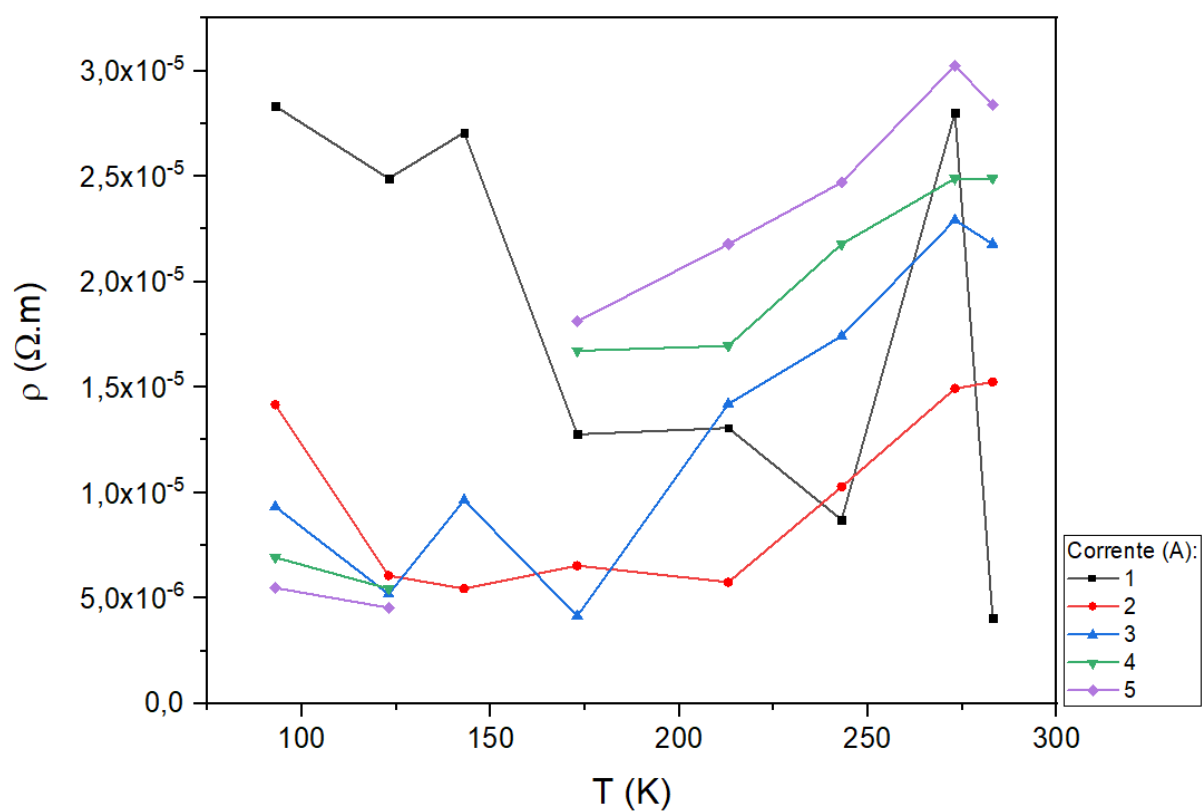


Figura 11 – Resistividade vs Temperatura para a tira rectangular de dimensões 2,4 X 5,2 X 40 mm (amostra B 1100).

Anexo 3

Foi decidido colocar em anexo os resultados obtidos da análise SQUID de cada amostra estudada, por não ser de interesse colocar no corpo principal da dissertação.

A primeira amostra que foi estudada foi a amostra A, produzida a partir da pasta número 1 onde foi utilizado um polímero e dois solventes, que depois de preparado este agente ligante e pronto a utilizar foi colocado com a determinada quantidade da chamada pré-mistura YBCO 123 (mistura esta preparada a partir da reacção no estado sólido dos reagentes iniciais que dão origem ao YBCO 123) e no fim adicionada uma quantidade de surfactante.

Na figura 12 é apresentada a curva de ACN e APC da amostra A quando aplicado um campo magnético de 100 Oe.

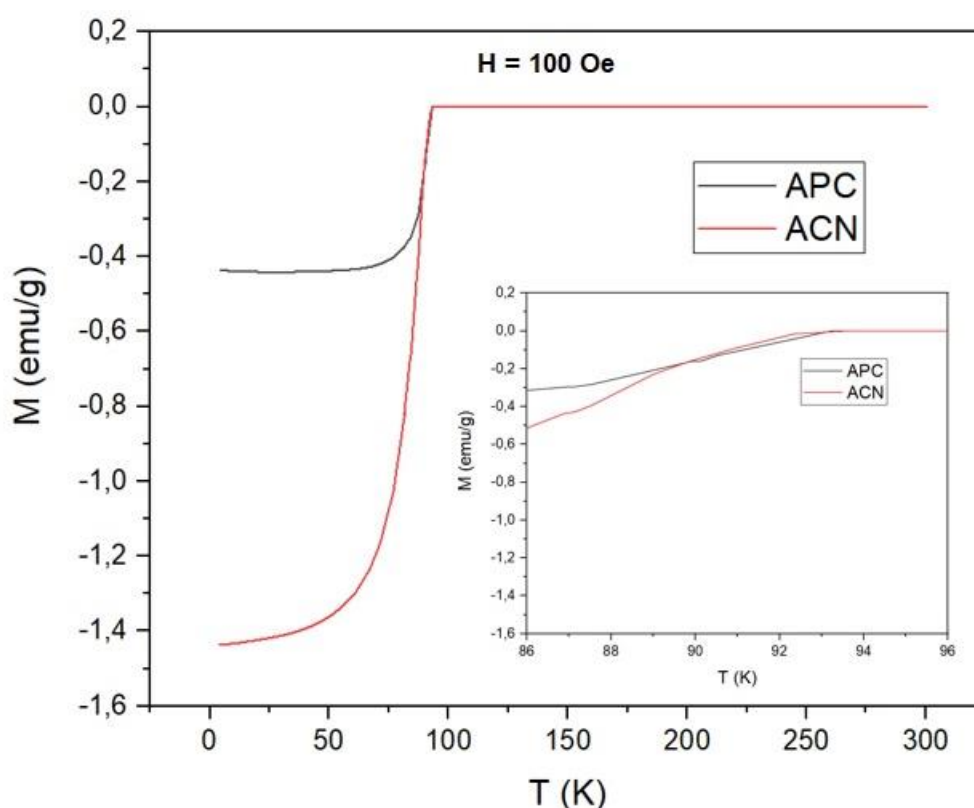


Figura 12 – Curvas APC e ACN da amostra A preparada a partir da pasta número 1.

Observando então a figura 12 sabe-se que existe um grande sinal diamagnético abaixo dos 93 K, o que indica a T_c (melhor visualizada no gráfico interior). Abaixo desta temperatura, a magnetização decresce com elevada rapidez. Abaixo dos 70 K, a curva de APC estabiliza para um valor constante de -4,4 emu/g.

Para além do gráfico das curvas APC e ACN foi também construído o gráfico de histerese de forma a determinar o campo magnético aprisionado para cada amostra, na figura 13 é apresentado este gráfico para a amostra A.

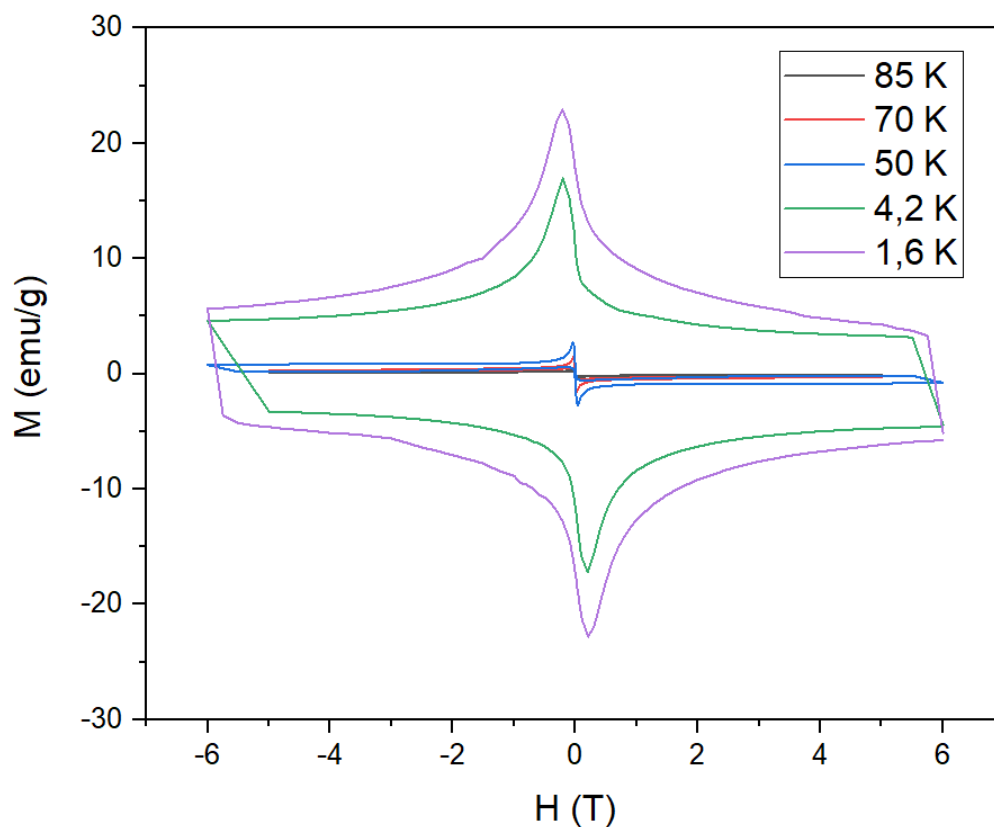


Figura 13 – Histerese magnética para cada valor de temperatura, abaixo da T_C deste material para a amostra A.

Quanto mais baixo for o valor de temperatura, maior é o valor do campo aprisionado. No caso da amostra A este valor é de 22,9 emu/g para 1,6 K.

A segunda amostra aqui apresentada é a amostra B 1100, produzida a partir da pasta número 2 onde foram utilizados dois álcoois e um ácido. Na figura 14 é apresentado as curvas APC e ACN em relação à temperatura para a amostra B 1100, onde apresenta um grande sinal diamagnético abaixo dos 93 K, sendo que abaixo dos 70 K, a curva APC estabiliza para um valor de -3,9 emu/g.

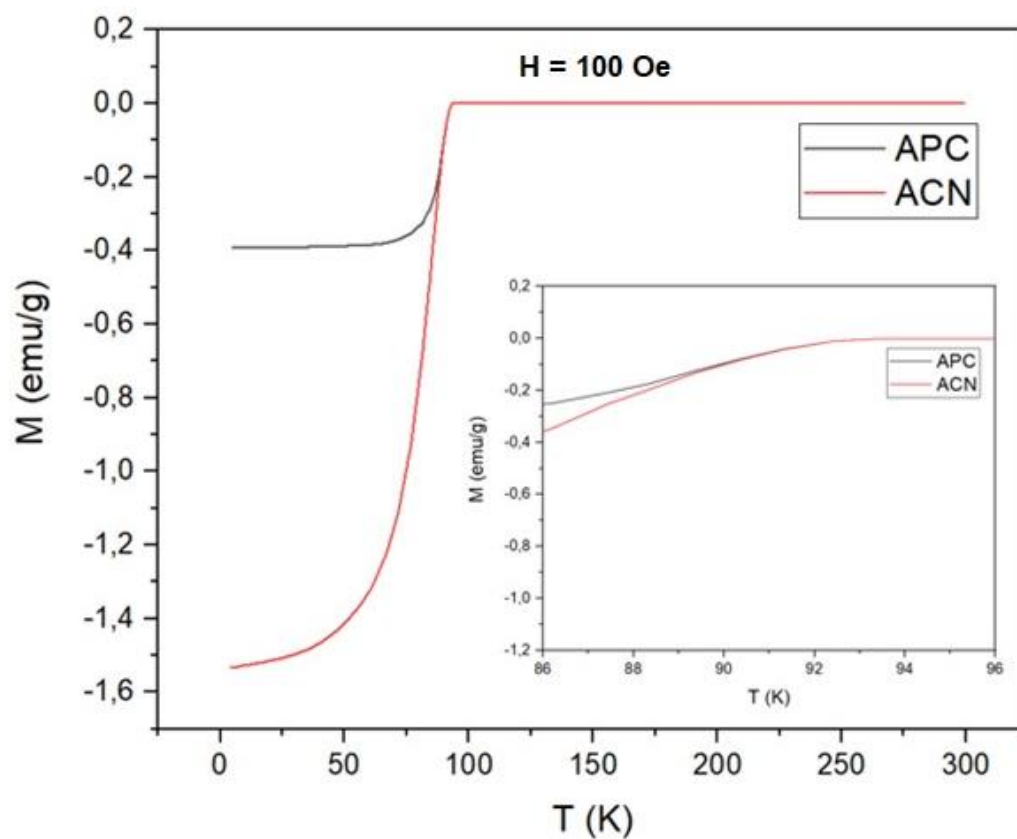


Figura 14 – Curvas APC e ACN da amostra B 1100 preparada a partir da pasta número 2.

A histerese magnética dependente da temperatura pode ser observada na figura 15 sendo que a 1,6 K o valor do campo magnético aprisionado é de 25 emu/g.

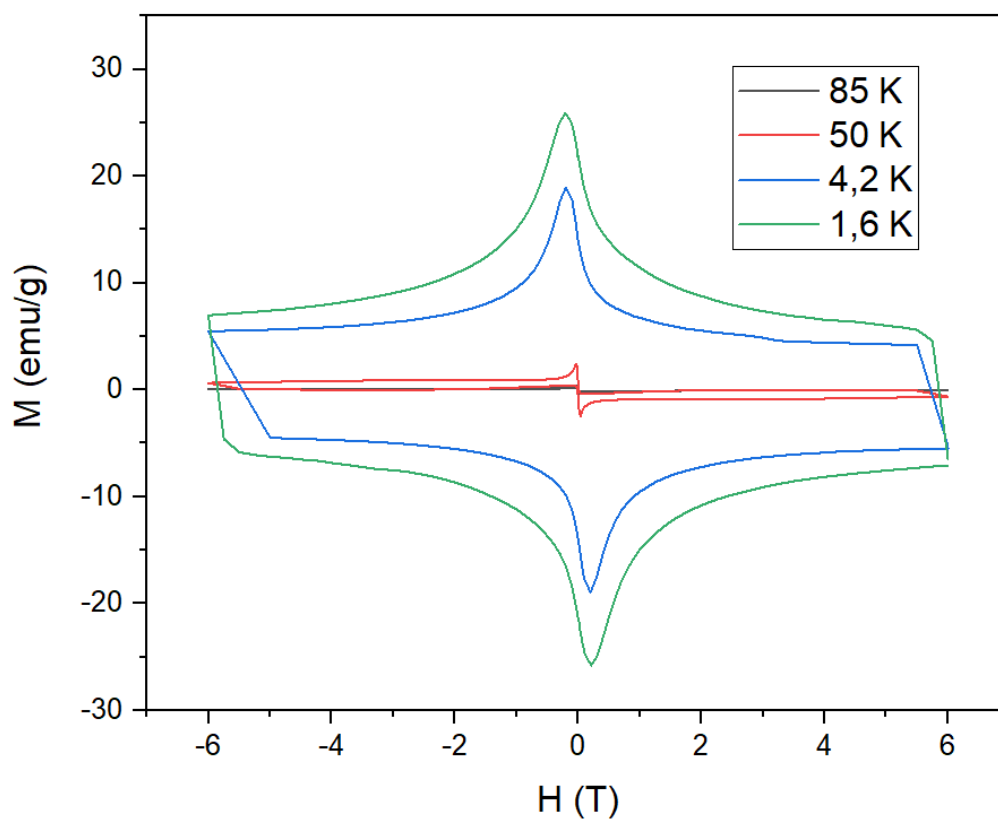


Figura 15 – Histerese magnética para cada valor de temperatura, abaixo da T_c deste material para a amostra B 1100.

Por fim, a última amostra estudada é a amostra C, muito distinta das anteriores por se partir do YBCO 123 já sinterizado em vez dos reagentes que o formam. O agente ligante utilizado foi um polímero e um solvente, com a incorporação posterior directamente na pasta de um surfactante. Na figura 16 é apresentado as curvas APC e ACN relativas a esta amostra, onde uma vez mais apresenta um sinal diamagnético abaixo dos 93 K e a 70 K a curva APC estabiliza para um valor de -3,4 emu/g.

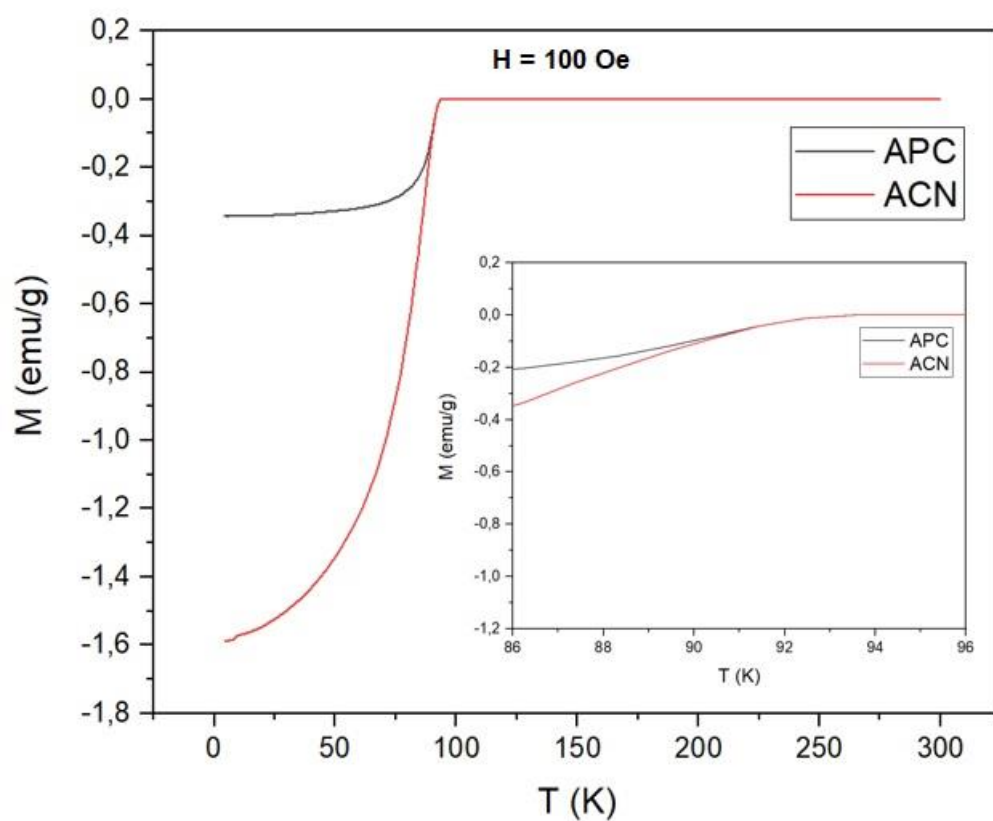


Figura 16 – Curvas APC e ACN da amostra C preparada a partir da pasta número 3.

A histerese magnética desta amostra é apresentada na figura 17, com um campo magnético aprisionado de 20,3 emu/g para 1,6 K.

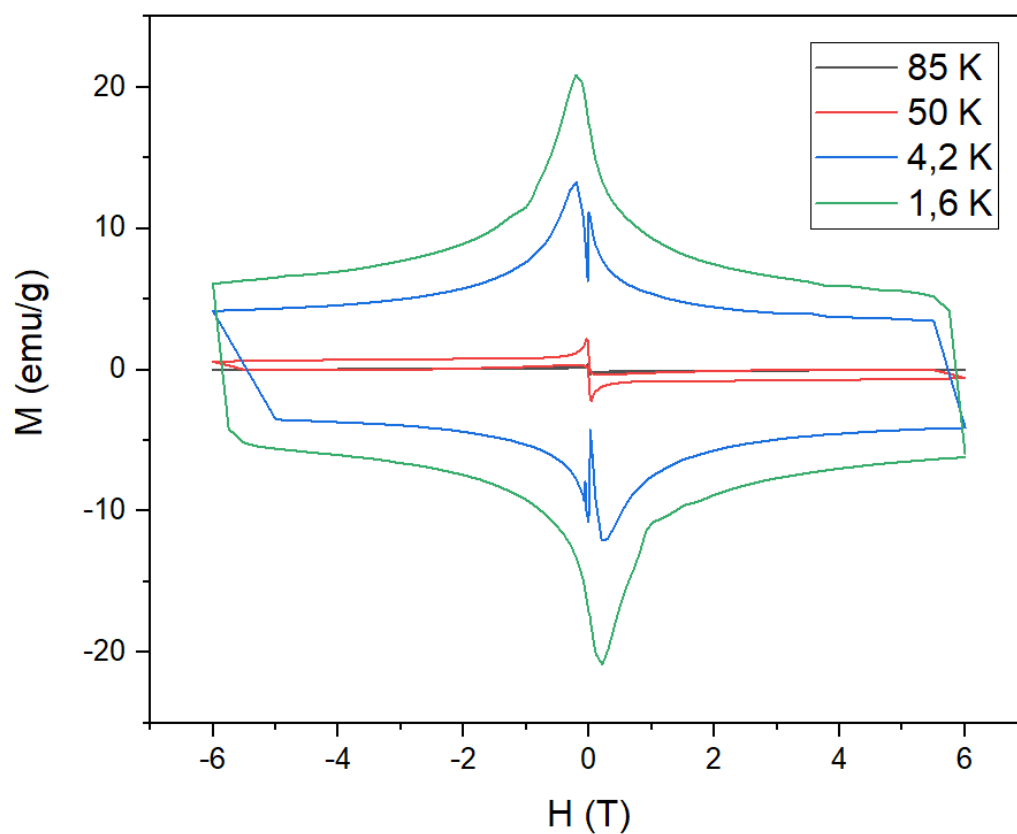


Figura 17 – Histerese magnética para cada valor de temperatura, abaixo da T_C deste material para a amostra C.

A análise SQUID para as amostra B 800 e D não foram realizadas por terem sido criadas numa fase mais avançada desta dissertação.